

Olga Eduardovna Sulim

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Formulation of New 3D Printed Porous Media
for Gas Adsorption Application**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Isabel A.A.C. Esteves, Investigadora Auxiliar,
FCT/UNL, LAQV-Requimte

Co-orientadores: Rui P.P.L. Ribeiro, Investigador Pós-Doutoramento,
FCT/UNL, LAQV-Requimte

Paulo J.V.D. Neves, Estudante de Doutoramento, FCT-
UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário F.J. Eusébio, FCT/UNL

Arguente: Doutor Ricardo J. Sousa da Silva, BET/UNL

Vogal: Prof. Doutora Isabel A.A.C. Esteves, FCT/UNL



Setembro de 2016

Formulation of New 3D Printed Porous Media for Gas Adsorption Application

Copyright © Olga Eduardovna Sulim, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Quero agradecer à Professora Dr.^a Isabel Esteves, ao Dr. Rui Ribeiro e ao Mestre Paulo Duarte que me acompanharam durante estes últimos meses. Pelas orientações e conselhos que me deram, sem os quais não seria possível a realização desse projeto. Aprendi com eles como desenvolver da melhor forma um trabalho de investigação e como tomar as decisões mais importantes. São conhecimentos valiosos que me irão ajudar ao longo da minha vida. Também, gostaria de agradecer ao Professor Dr. Mario Eusébio, que me acompanhou ao longo do curso; foi um professor atencioso e sempre disponível para atender os seus alunos. O meu obrigada por me ter ajudado na escolha do tema para a minha dissertação de mestrado. Ao Professor Dr. Paulo Mota por motivar-me e trazer boa disposição nos dias de desespero. A Professora Dr.^a Isabel Ferreira do Departamento de Ciência dos Materiais pelo apoio nos testes de impressão 3D.

Gostaria de agradecer à Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa por ter proporcionado esta oportunidade incrível de adquirir a minha formação em Engenharia Química e Bioquímica que me irá certamente proporcionar um futuro melhor.

A todas as pessoas que trabalharam e colaboraram comigo, principalmente ao André Portela e ao grupo de alunos do Departamento de Ciência dos Materiais.

Um agradecimento especial aos meus queridos pais, que eu tanto amo, que fizeram o possível e o impossível para proporcionar uma vida melhor para mim e que sempre acreditaram e acreditam em mim e continuam sempre ao meu lado para o que der e vier. A toda a minha família, que apesar de estar na outra parte do continente, torcem sempre por mim.

Ao Zieitulla Takhirov, meu parceiro e melhor amigo nos últimos cinco anos, por acreditar em mim, por me ajudar a ultrapassar os momentos mais difíceis da minha vida e por não me deixar desistir dos meus sonhos.

Aos meus amigos, Catarina Rosa Fernandes, Gonçalo Cabral e Olena Lygyna que eu conheci durante o curso e que estavam comigo na alegria e na tristeza, partilhando comigo todas as dificuldades e chatices da vida universitária, por terem tido a paciência de ouvir as minhas queixas. Espero que essas amizades se mantenham por muitos e muito anos.

A todos os meus amigos com quem eu convivo diariamente, principalmente à Vitalina Shestopalova, à Tetyana Turska e ao Andrey Samorodov por me terem apoiado em tudo e com os quais eu sei que posso sempre contar.

O meu muito obrigada a todos.

Resumo

A tecnologia inovadora de impressão 3D foi aplicada no desenvolvimento de formulações para estruturação de adsorventes. Pretende-se que os materiais estruturados sejam aplicados em processos de separação por adsorção. As etapas de desenvolvimento de uma pasta à base de zeólito 13X, com composição de 94% de adsorvente, 4.8% de álcool polivinílico e 1.2% de ácido cítrico são apresentadas. A estruturação do adsorvente com configurações de “favo de mel” e de cilindro oco é descrita, utilizando a técnica inovadora de manufatura aditiva a partir da pasta desenvolvida. Adicionalmente, estudaram-se os parâmetros que influenciam o processo: i) velocidade de impressão, número de rotações de motor e temperatura da placa móvel do equipamento, ii) altura de camadas e espessura de parede das peças impressas. O trabalho foi realizado numa impressora de 3D do tipo FDM (*Fused Deposition Modeling*), com suporte adaptado para extrusão em forma de pasta. As peças adsorventes impressas foram caracterizadas aplicando termogravimetria (TG), adsorção de azoto a 77K, porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio e equilíbrio de adsorção de CO₂. Os resultados da caracterização do material foram comparados com os obtidos da caracterização do zeólito 13X de base (pó) e da literatura. Verificou-se que utilizando a técnica de impressão 3D esta não influencia significativamente as características texturais, bem como as propriedades de adsorção do material adsorvente, apresentando inclusive vantagens face aos processos mais convencionais de estruturação de adsorventes com ligante. Verificou-se uma perda de capacidade de adsorção de CO₂ de 13% na peça impressa, relativamente ao zeólito 13X original. Conclui-se que a impressão 3D tem potencial para ser uma alternativa à estruturação de adsorventes com configurações complexas e, portanto com maiores áreas superficiais e volumes porosos disponíveis à adsorção, que podem melhorar o desempenho dos processos como, por exemplo, o PSA (*Pressure Swing Adsorption*), comercialmente estabelecido para a separação/purificação de gases. O desempenho é assegurado, mantendo a reduzida queda de pressão ao longo das colunas do processo e ultrapassando as limitações de transferência de massa e de calor induzidas por adsorventes estruturados através de métodos mais convencionais e com geometrias simplificadas.

Palavras Chave: Fenómeno de adsorção, adsorventes, zeólito 13X, *3D printing*, *shaping*, estruturação de adsorventes, extrusão, ligantes, plastificantes, PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

Abstract

The innovative technology of 3D printing was applied in the development of formulations for structuration of adsorbent materials. The goal was the application of structured materials in separation processes of adsorption. The stages of development of a paste made of 13X zeolite, composed by 94% adsorbent, 4.8% polyvinyl alcohol and 1.2% citric acid, are presented. The structuration of the adsorbent with honeycomb and hollow cylinder configurations is described, using the innovative technique of additive manufacture from the developed paste. Additionally, parameters that influence the process were studied: i) printing speed, engine's number of rotations and temperature of the mobile plate of the equipment, ii) layer height and wall thickness of the printed materials. The present work was done in an FDM-type 3D printer (Fused Deposition Modeling), with an adapted carrier for paste extrusion. The printed adsorbing materials were characterized with thermogravimetric (TG) analysis, nitrogen adsorption at 77K, mercury porosimetry, helium pycnometry and adsorption equilibrium with CO₂. The results of the material's characterization were compared with those obtained by the characterization of the base 13X zeolite as well as the literature. It was observed that using the 3D printing technique does not significantly influence the textural characteristics or the adsorption properties of the adsorbing material, and even presents advantages compared to the more conventional processes of structuration of adsorbent materials with a binder. A 13% loss of CO₂ adsorption capacity, in comparison to the original zeolite, was observed in the printed part. It is concluded that 3D printing has potential to be an alternative to structuration of adsorbent materials with complex configurations, and consequently larger surface areas and porous volumes available to adsorption, which can improve the efficiency of processes such as PSA (Pressure Swing Adsorption), which is commercially established for separation/purification of gases. The efficiency is ensured, as it maintains the reduced pressure drop along the process's columns while overcoming the mass and heat transfer limitations induced by structured adsorbent materials through more conventional methods and with simplified geometries.

Keywords: Adsorption phenomena, adsorbents, zeolite 13X, 3D printing, shaping, structuration of the adsorbents, extrusion, binders, plasticizer, PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

Índice

Agradecimentos.....	V
Resumo.....	VII
Abstract	IX
Índice de Figuras	XIII
Índice de Tabelas.....	XV
Abreviaturas	XVII
1. Motivação.....	1
2. Introdução Teórica	3
2.1. Fenómeno de adsorção	3
2.2. Aplicações importantes do fenómeno de Adsorção	4
2.3. Especificidades de um Adsorvente.....	5
2.3.1. Zeólitos.....	6
2.3.2. Carvão ativado.....	7
2.4. Formulação Convencional de Adsorventes	7
2.5. Impressão 3D.....	8
2.5.1. Tipos de Manufatura Aditiva.....	10
2.5.1.1. <i>Fused Deposition Modeling</i> (FDM).....	10
2.5.1.2. <i>Stereolithography</i> (SLA).....	10
2.6. Aditivos	12
3. Materiais e Métodos Experimentais	13
3.1. Materiais.....	13
3.2. Protocolo Exploratório de Produção de Formulações - Preparação de Pastas e Ensaios Preliminares de Extrusão.....	14
3.2.1. Protocolo para Ensaios de Extrusão	15
3.2.2. Protocolo Exploratório de Formulações.....	15
3.3. Protocolo para Impressão 3D	23
3.3.1. Preparação das amostras para impressão.....	23
3.3.2. Impressão 3D.....	24
3.3.2.1. Monólito “favo de mel” do tipo I.....	25
3.3.2.2. Impressão do Cilindro Oco.....	27
3.3.2.3. Monólito “favo de mel” do tipo II.....	30

3.4.	Caracterização Experimental dos Adsorventes	30
3.4.1.	Ensaio de Cura	30
3.4.2.	Análise termogravimétrica, TGA (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)	31
3.4.3.	Adsorção de Azoto a 77 K.....	31
3.4.4.	Porosimetria de Mercúrio	31
3.4.5.	Picnometria de Hélio	31
3.4.6.	Equilíbrio de Adsorção de CO ₂	33
4.	Resultados e Discussão	37
4.1.	Desenvolvimento de Formulações de Pastas para Impressão	37
4.2.	Impressão 3D.....	39
4.2.1.	Monólito “favo de mel” do tipo I	39
4.2.2.	Cilindro oco.....	41
4.2.3.	Monólito “favo de mel” do tipo II	46
4.3.	Caracterização dos Materiais Impressos	47
4.3.1.	Testes de cura	47
4.3.2.	Análise termogravimétrica , TGA	48
4.3.3.	Adsorção de Azoto a 77 K.....	50
4.3.4.	Porosimetria de Mercúrio	50
4.3.5.	Picnometria de Hélio	51
4.3.6.	Equilíbrio de adsorção de CO ₂	52
5.	Conclusão	55
	Anexos.....	61
A.	Medição do Equilíbrio de Adsorção de CO ₂	61
B.	Resultados de Adsorção de Azoto a 77K	63
C.	Resultados da Porosimetria de Mercúrio.....	65
D.	Resultados da Picnometria de Hélio.....	67
E.	Resultados do Equilíbrio de Adsorção de CO ₂	69

Índice de Figuras

Figura 2.1 Estrutura de zeólito 13X (adaptado de [7]).	7
Figura 2.2 Visão geral das principais técnicas para a produção de partículas estruturadas de adsorvente (adaptado de [7]).	8
Figura 2.3 Esquema ilustrativo do sistema FDM (adaptado de [42]).	10
Figura 2.4 Esquema ilustrativo do sistema SLA (adaptado de [42]).	11
Figura 3.1 Material utilizado nos teste de extrusão: a) agulhas de aço inoxidável; b) seringa de 1ml.	15
Figura 3.2 Esquema da impressora 3D utilizada.	23
Figura 3.3 Seringas de 3ml e de 5ml.	24
Figura 3.4 Imagens esquemáticas dos cilindros reproduzidos pelo <i>software</i> CURA: a) monólito “favo de mel” do tipo I; b) cilindro.	25
Figura 3.5 Diagrama esquemático da balança de suspensão magnética de alta pressão (MSB). PCI – interface de PC para aquisição de dados; T, PT100- sensor da temperatura; PT, Omegadyne e MKS, MKS Baratron - transdutores de pressão. Adaptado de [4].	32
Figura 3.6 Unidade volumétrica - visão geral	33
Figura 3.7 Unidade volumétrica - sistema de tubagens e válvulas.	34
Figura 3.8 Diagrama esquemático da unidade volumétrica utilizada nos ensaios de equilíbrio de adsorção/desorção. PT-transdutor de pressão; TT – sensor da temperatura; TI – indicador da temperatura; TIC – indicador e controlador da temperatura; V-válvulas.	34
Figura 3.9 Células de medição da unidade volumétrica.	35
Figura 4.1 Amostra 24 extrudida à temperatura ambiente.	38
Figura 4.2 Amostra 29 extrudida a) à temperatura ambiente e b) na placa aquecida a 90°C.	38
Figura 4.3 Amostra 30 extrudida a) à temperatura ambiente e b) na placa aquecida a 90°C.	38
Figura 4.4 Amostra 31 extrudida a) à temperatura ambiente e b) na placa aquecida a 130°C.	39
Figura 4.5 Amostra 32 extrudida a) à temperatura ambiente e b) na placa aquecida a 90°C.	39
Figura 4.6 Monólito “favo de mel” do tipo I impresso a partir da pasta 14.	40
Figura 4.7 Monólitos "favo de mel" do tipo I impressos com a placa da impressora 3D a a) 60°C, b) 65-70°C, e c) 68-70°C a partir da amostra 29.	41
Figura 4.8 Monólitos "favo de mel" do tipo I impressos a partir da amostra 31 a 55-60°C.	41
Figura 4.9 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura de 77°C (Teste 4).	42
Figura 4.10 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura de 52°C (Teste 10).	42
Figura 4.11 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 11).	43
Figura 4.12 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 12).	43
Figura 4.13 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 13).	44
Figura 4.14 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 15).	44
Figura 4.15 Cilindros inteiros impressos a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 16).	44

Figura 4.16 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 17).	45
Figura 4.17 Cilindros inteiros obtidos a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente: a) Teste 19; b) Teste 21; c) e d) Teste 24.	45
Figura 4.18 Cilindros impresos a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente: a) Teste 22; b) Teste 25; c) Teste 26.....	46
Figura 4.19 Monólitos "favo de mel" impressos a partir da amostra 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente: a) Teste 32; b) Teste 34; c) Teste 35.....	47
Figura 4.20 Teste de cura da peça impressa à partir da pasta 29 a 130°C: a) antes; b) depois.....	48
Figura 4.21 Teste de cura da peça impressa à partir da pasta 29 a 200°C: a) antes; b) depois.....	48
Figura 4.22 Teste de cura da peça impressa à partir da pasta 29 a 300°C: a) antes; b) depois.....	48
Figura 4.23 Resultados diretos de TGA a 190°C de zeólito 13X em pó, de PVA e de peças: sem cura e com cura a 200°C (sem correção de branco).	49
Figura 4.24 Resultados de TGA de cristais de PVA (sem correção de branco).....	50
Figura 4.25 Resultados da picnometria de hélio à 60°C do zeólito 13X (massa vs densidade do gás), representados por: pontos a cheio obtidos no sentido de aumento de pressão e pontos a vazio obtidos no sentido de diminuição de pressão.	51
Figura 4.26 Resultados da picnometria de hélio à 60°C das peças impressas a partir da pasta nº29 (massa vs densidade do gás), representados por: pontos a cheio obtidos no sentido de aumento de pressão e pontos a vazio obtidos no sentido de diminuição de pressão.	52
Figura 4.27 Resultado de Equilíbrio de Adsorção de CO ₂ de zeólito 13X e de peças produzidas a partir da pasta 29 (q_{net} vs pressão).....	53
Figura 4.28 Resultado de Equilíbrio de Adsorção de CO ₂ de zeólito 13X e de peças produzidas a partir da pasta 29 (q_{exc} vs pressão).	54
Figura 4.29 Resultado de Equilíbrio de Adsorção de CO ₂ de zeólito 13X e de peças produzidas a partir da pasta 29 (q_{tot} vs pressão).	54
Figura B.1 Resultados de adsorção de azoto a 77K das peças impressas a partir da pasta 29 e do zeólito 13X em pó.	63
Figura C.1 Resultados de porosimetria de mercúrio das peças impressas a partir da pasta 29.	65
Figura C.2 Resultados de porosimetria de mercúrio das pellets CRM 13X (padrão).	65

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Propriedades básicas de sistemas de fisissorção e de quimissorção (adaptado de [12]).	4
Tabela 3.1 Lista de materiais adsorventes e reagentes utilizados.	14
Tabela 3.2 Composição percentual das amostras 1 - 4.	16
Tabela 3.3 Composição percentual das amostras 5 -17.	17
Tabela 3.4 Composição percentual das amostra 18 e 19.	19
Tabela 3.5 Composição percentual das amostras 20, 21 e 22.	19
Tabela 3.6 Composição percentual das amostras 23 - 26.	20
Tabela 3.7 Composição percentual das amostras 27 e 28.	21
Tabela 3.8 Composição percentual das amostras 29, 30 e 31.	21
Tabela 3.9 Composição percentual da amostra 32.	22
Tabela 3.10 Parâmetros utilizados na impressão do monólito “favo de mel” do tipo I.	26
Tabela 3.11 Parâmetros usados nos testes A da amostra 29.	27
Tabela 3.12 Parâmetros usados nos testes B da amostra 29.	28
Tabela 3.13 Parâmetros usados nos testes C da amostra 29.	28
Tabela 3.14 Parâmetros usados nos testes D da amostra 29.	28
Tabela 3.15 Parâmetros usados nos testes E da amostra 29.	29
Tabela 3.16 Parâmetros usados nos testes F da amostra 29.	29
Tabela 3.17 Parâmetros usados nos testes do monólito “favo de mel” do tipo II com a amostra 29.	30
Tabela 3.18 Parâmetros usados nos testes do monólito “favo de mel” do tipo II com a amostra 32.	30
Tabela 3.19 Volumes de referência e das células da unidade volumétrica.	35
Tabela 4.1 Composição das pastas para impressão seleccionadas através dos testes preliminares de extrusão manual.	37
Tabela 4.2 Resultados de Adsorção de Azoto a 77K de peças sem cura e de zeólito 13X em pó.	50
Tabela 4.3 Resultados de porosimetria de peças impressas a partir da amostra 29 e de CRM 13X (padrão).	51
Tabela 4.4 Resultados da picnometria de hélio de zeólito 13X e de peças produzidas a partir da amostra 29.	52
Tabela 4.5 Dados utilizados nos cálculos do equilíbrio de adsorção de CO ₂ .	53
Tabela 4.6 Volumes de referência e das células da unidade volumétrica.	53
Tabela D.1 Resultados da picnometria de hélio do zeólito 13X em pó e das peças impressas a partir da pasta 29, utilizados para a construção de gráficos apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26.	67
Tabela E.1 Resultados de equilíbrio de adsorção de CO ₂ de peças impressas a partir da pasta 29 (célula 1).	69
Tabela E.2 Resultados de equilíbrio de adsorção de CO ₂ de zeólito 13X em pó (célula 2).	70

Abreviaturas

3D	Três dimensões
AM	<i>Additive Manufacturing</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAD	<i>Computer additive design</i>
CO ₂	Dióxido de Carbono
DLP	<i>Digital Light Processing</i>
ESA	<i>Electric Swing Asorption</i>
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
FFF	<i>Freeform Fabrication</i>
He	Hélio
HPMC	Hidroxipropil metil celulose
I3D	Impressão a três dimensões
MOF	<i>Metal-organic Framework</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PVA	Álcool polivinílico
RP	Rapid Prototyping
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SLA	<i>Stereolithography</i>
SLS	<i>Selective Laser Sintering/ Laser Melting</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
TSA	<i>Thermal Swing Adsorption</i>
VPSA	<i>Vacuum Pressure Swing Adsorption</i>

1. Motivação

Os processos baseados em adsorção são considerados uma potencial alternativa para a remoção e captura de CO₂ das correntes gasosas emitidas para a atmosfera e alguns deles são processos comercialmente estabelecidos para a separação e purificação de misturas gasosas [1–4]. Uma das mais maduras tecnologias de separação baseada em adsorção é o processo de adsorção por modelação de pressão, PSA (em inglês: *Pressure Swing Adsorption*) que é usado para a secagem do ar, em sistemas de geração de oxigênio a bordo de aeronaves (*On-Board Oxygen Generating System, OBOGS*), separação de olefinas-parafinas, purificação do gás natural e de gases nobres (He, Xe, Ar), entre outras aplicações [1–6]. Nestes processos, adsorventes em pó não podem ser utilizados, pois a queda de pressão nas colunas de adsorção é proibitiva. Assim, o tipo de preenchimento (sólido adsorvente) normalmente usado nas colunas de PSA pode ser em forma de *pellets* esféricas ou extrudidos cilíndricos ou, em alternativa, podem ser utilizadas estruturas monolíticas com configuração de “favo de mel” [6, 7]. As estruturas monolíticas têm vantagem frente as outras formas de adsorvente, pois permitem diminuir a queda de pressão, possuem porosidade e área geométrica superficial elevadas [6–9]. Novas técnicas para a produção destas estruturas são por isso extremamente importantes, por forma a diminuir os custos de operação.

A tecnologia de impressão a três dimensões (I3D) (em inglês: *3D printing*) é uma inovação revolucionária na indústria de produção de objetos tridimensionais para diversas aplicações. As suas características específicas, tais como a possibilidade de produzir diversos objetos através do método aditivo, camada a camada, que proporciona aproveitamento das matérias primas quase a 100%, exigindo apenas, exercer uma sequências simples de tarefas e ter conhecimentos básicos de funcionamento do próprio aparelho. Sendo, também, um processo de fabricação de custo reduzido, a tecnologia de I3D tem vindo a aumentar a sua popularidade, sendo usada em inúmeras aplicações, desde a produção de peças para a indústria aeroespacial até a produção de um simples par de sapatos. No entanto, tratando-se de uma tecnologia relativamente recente não há ainda conhecimento sobre os limites da sua aplicação, por isso é uma “janela aberta” com elevado potencial para desenvolvimento de novos projetos [10, 11].

A principal questão na qual foi baseada a presente dissertação é: Será que a tecnologia de impressão a três dimensões pode ser aplicada no desenvolvimento de adsorventes estruturados para aplicação em separações em fase gasosa?

Desta forma, este trabalho é motivado pelo desafio de aplicar a tecnologia inovadora da I3D no processo de incorporação de adsorventes em estruturas hierarquicamente porosas com configurações muito mais complexas, do que aquelas que são produzidas com os métodos convencionais de “*shaping*”, que possam permitir melhorar o desempenho dos processos como o PSA, sendo esta abordagem altamente inovadora, pois a aplicação desta tecnologia para produção deste tipo de materiais é, até ao momento, praticamente inexistente.

Sendo um trabalho exploratório, os principais focos da presente dissertação serão: o desenvolvimento de uma formulação do material que contenha adsorvente na sua composição e que possa ser aplicado no processo da I3D e a metodologia do processo de impressão, deixando, ainda para trás o desenvolvimento do *design* da estrutura.

2. Introdução Teórica

2.1. Fenómeno de adsorção

Há mais de um século que a capacidade de alguns sólidos para remover a cor das soluções que contém corantes ou a capacidade de carvão para eliminar os odores desagradáveis do ar é conhecida. Esses fenômenos, denominados por fenômenos de adsorção, começaram a despertar o interesse do mundo da ciência no início do século XX. Vários cientistas como Brunauer, Emmett e Teller, McBain e Bakr, Langmuir e Barrer contribuíram para a compreensão do funcionamento do processo da remoção de contaminantes de gases e líquidos com os sólidos [1].

Devido ao progresso feito no desenvolvimento de materiais sólidos porosos (adsorventes) e de processos cíclicos, os fenômenos de adsorção, hoje em dia, tornaram-se uma técnica importante para os diferentes ramos de ciência e de engenharia[5, 12]. Surgem cada vez mais processos químicos, petroquímicos e bioquímicos baseados no fenômeno de adsorção, que se posicionam como concorrentes relevantes relativamente a outras tecnologias de processamento bem estabelecidas, tais como, a destilação e a absorção[1, 12].

O conceito de adsorção é definido como um processo de interação entre as moléculas de uma fase fluída (gás ou líquido) chamada adsorbato e as moléculas da superfície de um sólido, chamado adsorvente. Essa interação entre as duas fases pode ser bastante complexa e varia na sua natureza e força de ligação[12, 13]. As diferenças nas interações são determinadas por fatores, tais como, o tamanho das moléculas do adsorbato, a sua estrutura e as propriedades eléctricas, assim como os diferentes tipos da superfície e tipos de porosidade que o sólido (adsorvente) pode apresentar [12].

Existem dois tipos principais de adsorção, o que é uma consequência das forças que atuam no processo: fisissorção e quimissorção[13].

As forças de fisissorção são as mesmas forças que são responsáveis pela condensação de vapores e os desvios a partir de comportamento dos gases ideais, tais como as forças de van der Waals e/ou as forças de dispersão relacionadas com as interações dipolo-dipolo, enquanto que as interações de quimissorção são essencialmente covalentes responsáveis pela formação de compostos químicos [12, 13].

Pode-se distinguir algumas características mais importantes dos sistemas de fisissorção e quimissorção. As moléculas adsorvidas fisicamente podem ser recuperadas através da dessorção sem sofrer alterações na sua identidade, se o sólido for capaz de regeneração/reversibilidade total. Ao contrário, na quimissorção as moléculas são submetidas à uma reação onde perdem a sua identidade e já não podem ser recuperadas por dessorção [13]. Além disso, as moléculas quimicamente ligadas às partes reativas da superfície do sólido podem formar apenas uma única camada de adsorbato, enquanto que a fisissorção, a altas pressões relativas, resulta em multicamadas [12, 13].

Como o processo de adsorção física é um processo exotérmico, aumenta quando a temperatura diminui. Em contrapartida, o processo de quimissorção pode decorrer a várias temperaturas e a adsorção pode aumentar com aumento da temperatura, sendo que uma energia de ativação é muitas vezes envolvida [13, 14]. Quanto à pressão aplicada no sistema, a fisissorção é favorecida com aumento de pressão e a baixas pressões quase não ocorre a adsorção das moléculas [13, 14]. O processo de quimissorção já não é tão afetado pelas variações de pressão e geralmente pode ocorrer à baixas pressões relativas [14]. Na tabela seguinte encontram-se, de forma resumida, as propriedades dos sistemas de fisissorção e de quimissorção:

Tabela 2.1 Propriedades básicas de sistemas de fisissorção e de quimissorção (adaptado de [12]).

Propriedades	Fisissorção	Quimissorção
Seletividade de gases adsorventes	Baixa	Elevada
Intensidade de adsorção crescente para a pressão e a temperatura de gás adsorvente	$P \rightarrow \infty$ $T \rightarrow 0$	P baixas $T \rightarrow \infty$
Cinética	Rápida	Lenta
Dessorção	Reversível*	Irreversível
Rácio (δ) de entalpia de dessorção e de evaporação	$\delta = 2-3$	$\delta > 5$
Estrutura de adsorbato	Monocamada Multicamada	Monocamada

* se o sólido for capaz de regeneração/reversibilidade total, e não há formação de histerese

Por vezes é difícil definir se o fenómeno é exclusivamente adsorção física ou química. Por este motivo, alguns autores utilizam um termo que define um fenómeno intermédio. Assim a adsorção físico-química é caracterizada por interações fracas de moléculas adsorvidas e átomos ou moléculas de adsorvente. No entanto, devido às propriedades catalíticas da superfície do adsorvente, podem ocorrer dissociações ou associações bastante fortes entre as moléculas adsorvidas [12].

2.2. Aplicações importantes do fenómeno de Adsorção

A utilização de adsorventes à escala industrial tornou-se prática comum após uma vasta utilização de carvão para a descoloração de líquidos e a sua utilização em máscaras de protecção contra gases nocivos durante a I Guerra Mundial (1914-1918) [1, 5]. Os adsorventes como argilas e carvão ativado eram usados em diversos processos industriais, tais como, refinação de óleos e gorduras, branqueamento de óleos e de destilados de petróleo, secagem de gases e líquidos orgânicos e também para o tratamento de água para abastecimento [1]. Há aproximadamente duas décadas atrás alguns adsorventes começaram a ser explorados em grande escala como dessecantes, catalisadores ou suportes de catalisadores; outros são utilizados para a separação de gases, purificação de líquidos e para o controlo da poluição [13].

Atualmente, uma das principais preocupações da humanidade é a libertação de gases de efeito de estufa para a atmosfera, pois isto leva a alterações climáticas significativas e com um sério impacto ambiental e socio-económico [2–4, 15–17]. Diversas indústrias, incluindo cimenteiras e o ramo dos aços, bem como a produção de energia a partir de combustíveis fósseis são responsáveis pela emissão de dióxido de carbono (CO_2). Este gás com efeito de estufa significativo encontra-se em concentração elevada na atmosfera, sendo uma das principais preocupações atuais relativamente ao ambiente [2–4, 15–17]. Existem várias tecnologias para a remoção de CO_2 das correntes gasosas emitidas para a atmosfera, incluindo a absorção por aminas ou a permeação com membranas [2, 3]. Devido a limitações das referidas técnicas, processos baseados em adsorção são considerados uma potencial alternativa. As opções disponíveis incluem processos como adsorção por modelação da temperatura, TSA (em inglês: *Thermal Swing Adsorption*), adsorção por modelação de pressão, PSA (em inglês: *Pressure Swing Adsorption*) e adsorção por modelação de pressão a vácuo, VPSA (em inglês: *Vacuum Pressure Swing Adsorption*) e adsorção por modelação eléctrica, ESA (em inglês: *Electric Swing Adsorption*) [1, 4, 5]. Além da captura de CO_2 , a separação e purificação de outras misturas gasosas

também são processos industriais importantes [18]. As técnicas VPSA e PSA são processos comercialmente estabelecidos para esse fim [2, 3]. Essas tecnologias podem ser utilizadas como uma via alternativa ou um pré-tratamento para os processos criogénicos na obtenção de azoto e oxigénio [5, 18]. A secagem do ar e outras correntes gasosas, purificação de hidrogénio, separação de olefina-parafina e modernização do gás natural fazem também parte das aplicações de PSA [3]. Estes processos possuem diversas vantagens relativamente às outras tecnologias, tais como, custos baixos de manutenção e a necessidade de uso de solventes tóxicos é excluída [2, 15, 18]. Para além disso tratam-se de processos cíclicos que permitem regeneração dos adsorventes *in situ* e têm a capacidade de tratar um efluente gasoso continuamente [5].

Para determinados processos de separação a obtenção de um produto com a pureza elevada é o principal objetivo. Utilizando os processos baseados no fenómeno de adsorção, por vezes não se consegue atingir esse objetivo [3, 18]. Assim, o maior desafio nas tecnologias por adsorção está no desenvolvimento de novos tipos de adsorventes com performances elevadas e optimização de outros adsorventes já existentes, para que sejam capazes de capturar e armazenar gases de interesse [3, 5, 18].

Nos últimos tempos foram desenvolvidos vários estudos na área de adsorção acerca do desenvolvimento de novos materiais para a armazenagem do gás natural e a separação dos componentes do biogás, tais como dióxido de carbono e o metano [19, 20]. A investigação tem também incidido sobre o desenvolvimento de adsorventes alternativos para a captura e armazenamento de CO₂ a partir de gases de combustão, assim como o armazenamento de hidrogénio [4, 20–23]. Todos estes estudos estão focados, principalmente, na procura de novos adsorventes.

De salientar que, na procura de novos materiais para separação/purificação de gases, o fenómeno de adsorção é bastante utilizado como uma das técnicas principais da sua caracterização, sendo aplicado para determinar propriedades estruturais como área superficial, volume poroso, densidade da matriz sólida e distribuição de tamanho de poros, quer de sólidos em forma de pó, quer de materiais estruturados em partículas de maior dimensão [13].

2.3. Especificidades de um Adsorvente

O desempenho de qualquer processo de adsorção está diretamente ligado às propriedades do adsorvente aplicado nesse processo [5].

A extensão da área interfacial é muito importante para o bom desempenho do fenómeno de adsorção, pelo que o adsorvente deve possuir área da superfície específica e porosidade elevadas [1, 13, 24]. O mesmo será dizer que o material deve possuir um elevado volume poroso disponível ao adsorbato. Quanto mais elevado for o volume poroso, maior será a capacidade de adsorção do material sólido, i.e., a quantidade de gás adsorvido por massa de adsorvente [1, 25]. Além disso, os adsorventes devem ter boas propriedades mecânicas, tais como, estabilidade e resistência ao atrito quando aplicados em processos cíclicos de TSA ou PSA; e boas propriedades cinéticas, ou seja, uma rede de poros relativamente grande para permitir o transporte rápido das moléculas para o seu interior microporoso [1, 24]. Na generalidade dos processos de adsorção já mencionados, os adsorventes necessitam de serem regenerados após a sua utilização, procedimento este que deve ser eficiente e deixar o material pronto para novo ciclo de operação. Dependendo do processo aplicado a regeneração pode ser efetuada através de passos de variação de pressão (PSA) e/ou da temperatura (TSA) ou por outras alterações físicas ou químicas do sistema. Devido à este facto, o material adsorvente deve apresentar boas propriedades mecânicas, como já foi mencionado anteriormente, resistência química e estabilidade térmica elevadas. O parâmetro de seletividade, ou seja a afinidade do adsorvente para com as espécies a separar, deve manter-se e é essencial na escolha do adsorvente para uso industrial [1].

Os materiais adsorventes para os processos de separação por adsorção referidos são sólidos porosos e podem ser classificados, conforme as recomendações da União Internacional de Química Pura e

Aplicada (em inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) segundo o seu tamanho de poros, sendo micro- (< 2 nm), meso- (2 - 50 nm) ou macro-porosos (> 50 nm) [1, 6, 7, 26].

Atualmente estão disponíveis diversos tipos de materiais microporosos, concebidos para adsorção de gases com áreas superficiais consideráveis, principalmente, entre 500 m².g⁻¹ e 2500 m².g⁻¹ e volumes porosos entre 0.2 cm³.g⁻¹ e 0.6 cm³.g⁻¹ [5, 12]. Para fins industriais, os adsorventes mais importantes, usados nas aplicações de separação de gases ou de catálise são o carvão ativado, zeólitos e sílica, os quais estão disponíveis em grande variedade e em formas diferentes (pó, grânulos ou *pellets* cilíndricas) [5, 7, 12]. No entanto, recentemente a investigação tem vindo a demonstrar a potencialidade de sólidos mais recentes, como materiais metalo-orgânicos (em inglês: *metal-organic frameworks*, MOF's), que são produzidos à medida das aplicações necessárias [3, 15, 23, 27–30].

Os adsorventes escolhidos para a realização do presente estudo foram o zeólito 13X (NaX) e carvão ativado comercial (NORIT 1240). Os dois tipos de adsorventes são largamente usados nos processos de separação de gases, armazenamento de gases e na captura de CO₂ [2, 5, 7, 22, 24, 31].

2.3.1. Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos bastante estáveis às variações da temperatura, com áreas de superfície específicas elevadas e com o tamanho dos poros na ordem de 2.5 a 10 Å [5, 7, 9, 32]. São utilizados em processos de adsorção, catálise, permeação em membranas e em sensores e podem ter origem natural ou sintética [5, 24, 32]. A sua fórmula química é representada por:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O,$$

onde x e y são números inteiros com y/x igual ou superior à 1, n é o número de valência do catião M e z é o número de moléculas de água em cada unidade celular [5].

A sua estrutura de poros única, as suas propriedades químicas da superfície, como por exemplo a acidez, e de adsorção, bem como o seu custo relativamente baixo, fazem dos zeólitos materiais bastante usados nas aplicações que esta tese aborda [5, 7, 9].

Num zeólito, a captura de um gás por adsorção é efetuada através das interações entre os momentos dipolares das moléculas do gás e o campo eléctrico no interior dos poros do adsorvente (separação de equilíbrio), por exclusão de tamanho (peneiro molecular) ou por seletividade cinética [5, 32].

Os tipos A, X e Y são os zeólitos mais usados comercialmente [5]. O zeólito NaX (Fig. 2.1), que será usado no presente trabalho, é um adsorvente padrão para a remoção de CO₂ a partir dos gases de combustão devido à sua elevada capacidade de trabalho, a seletividade de equilíbrio e baixa razão de purga-adsorção numa ampla gama de temperaturas de adsorção [7, 32–35].

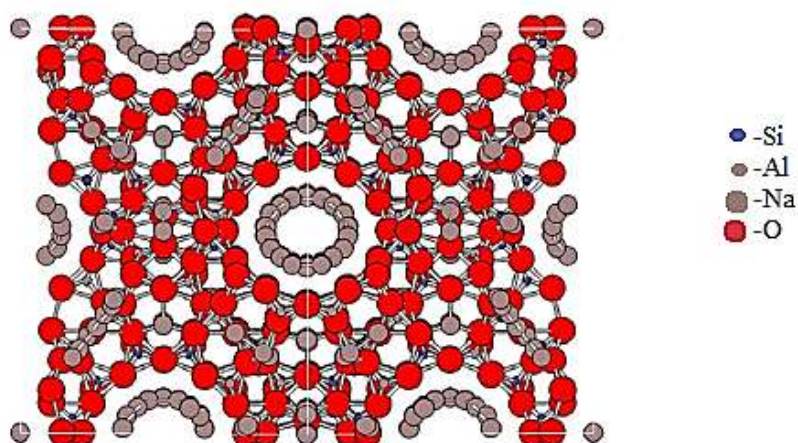


Figura 2.1 Estrutura de zeólito 13X (adaptado de [7]).

2.3.2. Carvão ativado

O carvão ativado é um dos adsorventes mais universais e utilizados a nível industrial na separação e purificação de gases e líquidos, devido ao seu baixo custo face a outros materiais, apresentando áreas superficiais e volumes porosos extremamente elevados [5, 13, 19, 24]. Pode ser produzido por ativação química ou física a partir de precursores ricos em carbono [7]. As suas áreas superficiais podem estender-se acima de $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [13]. A antracite, os carvões betuminosos, a madeira, o carvão, o coque de petróleo, os ossos, as nozes e as frutas são matérias-primas usadas na produção do carvão ativado [5, 13]. A sua forma (em pó ou em partículas granuladas de maiores dimensões), bem como a sua distribuição de tamanho de poros é dependente do tipo de ativação, das condições do processo e da origem dos precursores [7].

O facto de o carvão ter um carácter básico e uma superfície apolar (ou ligeiramente polar) devido à presença de grupos óxido na superfície e de impurezas inorgânicas, traz benefícios do seu uso em comparação com outros adsorventes [5].

O carvão ativado possui um nível de tolerância à água nos gases de combustão maior do que os zeólitos e a sua capacidade para a adsorção de CO_2 é também bastante elevada [7].

2.4. Formulação Convencional de Adsorventes

Os materiais microporosos mais comuns, tais como o carvão ativado e zeólitos utilizados em catálise e nas aplicações de separação são, geralmente, produzidos e vendidos na forma de *pellets*, grânulos ou pós [7, 31]. No entanto, as estruturas metalo-orgânicas (*MOFs*) e outros adsorventes que têm vindo a ser desenvolvidos recentemente e que apresentam um potencial elevado para estas mesmas aplicações são sintetizados em pó. É assim necessário estruturar estes pós e desenvolver formulações para lhes dar forma porosa de dimensão na ordem milimétrica, a qual irá melhorar as suas condições e características para aplicação em processos como PSA ou TSA. As partículas adsorventes de maiores dimensões eliminam a elevada queda de pressão nas colunas de adsorção que tornariam o processo inviável, mantendo porém transferência de calor e de massa apropriadas, e boas estabilidades mecânica e química da própria estrutura [6, 7, 27, 36]. Por exemplo, no processo PSA, as colunas são necessariamente empacotadas com esferas, *pellets* ou extrudidos de zeólitos ou carvão ativado [6, 32]. No entanto, apesar da clara redução na queda de pressão ao longo dos leitos de adsorção ao utilizar este tipo de partículas em alternativa ao adsorvente em pó, a queda de pressão é, por vezes, ainda elevada. Como consequência existirão custos adicionais nos passos de pressurização/despressurização do processo PSA. Além disso, a elevada densidade do leito, criada por esse tipo de partículas pode

induzir limitações de transferência de massa e de calor que diminuem o desempenho global do processo [7, 32]. O *shaping* de adsorventes é assim um tema em aberto de investigação e desenvolvimento que motivou este trabalho.

Hoje em dia existem alguns estudos acerca do processamento de pós para a formação de estruturas hierarquicamente porosas, otimizadas conforme as necessidades da aplicação [7]. A extrusão, o revestimento de suportes, o processamento coloidal e moldagem direta são algumas das técnicas utilizadas mais convencionais (Fig. 2.2) [7, 23], que utilizam ligantes na estruturação de pós microporosos [1, 7, 9]. Adicionalmente, a recente produção de monólitos, estruturas altamente porosas compactadas de adsorvente permitem processar as partículas microporosas sem utilização de ligantes (em inglês: *binder-free* ou *binderless*) [7, 36].

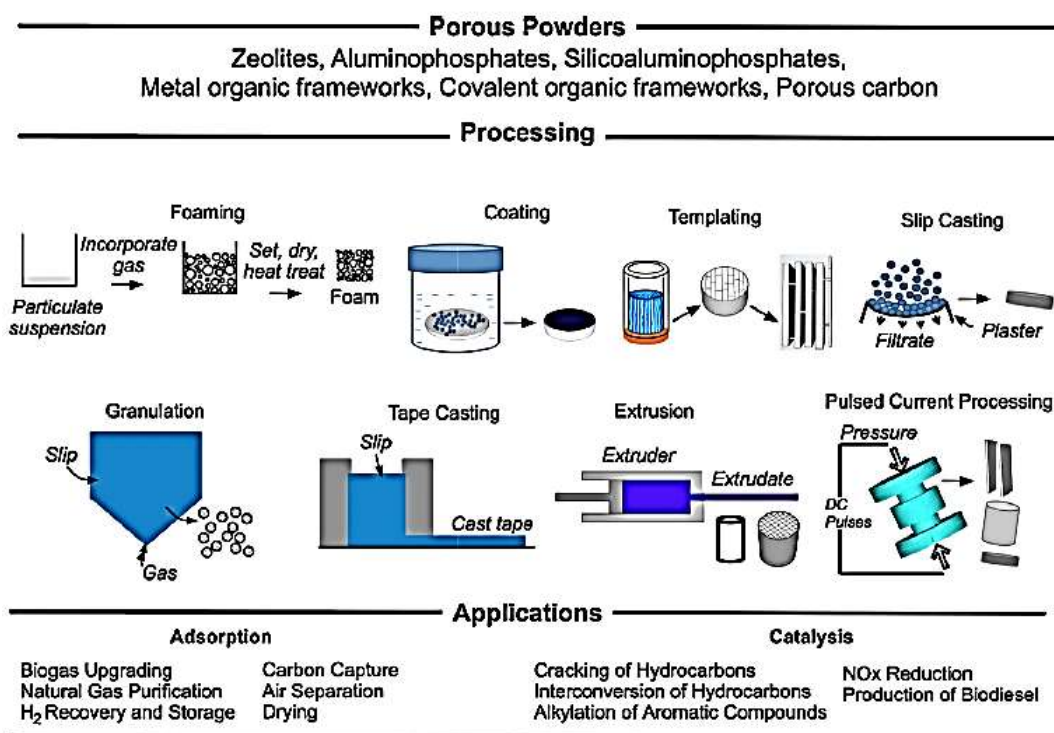


Figura 2.2 Visão geral das principais técnicas para a produção de partículas estruturadas de adsorvente (adaptado de [7]).

Akhtar et al. aponta para o facto de que existe uma necessidade cada vez maior no desenvolvimento de novos caminhos mais simples e mais eficientes da produção de adsorventes hierarquicamente porosos de estrutura complexa e alto desempenho. A técnica de *3D printing* é sugerida como uma tecnologia inovadora, que poderá ocupar o lugar de uma via alternativa dos processos de estruturação de materiais adsorventes [7].

Desta forma pretende-se responder às seguintes questões: Será possível aplicar esta tecnologia inovadora na produção de adsorventes estruturados? Se sim, quais são os critérios que devem ser respeitados, que formulações devem ser usadas e quais os parâmetros necessários para o seu sucesso?

2.5. Impressão 3D

A impressão a três dimensões (impressão 3D) (em inglês: *3D printing*), também conhecida por fabricação aditiva (AM, em inglês: *additive manufacturing*) é uma tecnologia bastante recente e ainda pouco familiar. A sua aplicação na área da adsorção de gases é praticamente inexistente.

O conceito de I3D engloba vários processos e tecnologias que demonstram a capacidade para a produção de peças e produtos de três dimensões para diversas aplicações, a partir de uma vasta gama de materiais [10, 11]. O que os une entre si é a maneira pela qual a produção é realizada – através do processo aditivo do material, camada por camada, abaixo da escala milimétrica [10, 11]. Quanto mais fina for a camada unitária, mais detalhe e mais bem definido será o objeto impresso [10]. É esta característica que torna a I3D numa tecnologia inovadora, diferente dos processos de fabrico convencionais que normalmente envolvem métodos subtrativos ou processos de moldagem e fundição [11].

O fabrico de objetos tridimensionais, na sua forma tradicional tem diversas desvantagens; as suas ferramentas de manuseamento são caras e a necessidade de montagem de partes complexas que tornam todo o processo caro [11]. Ao contrário da AM, os métodos convencionais requerem análises cuidadas e detalhadas da geometria das peças. Na AM, apenas são necessários detalhes dimensionais e conhecimentos básicos de funcionamento do próprio equipamento [10]. Além de que o fabrico do tipo subtrativo pode levar ao desperdício de material até 90%. Ao contrário, a fabricação aditiva tem custos reduzidos e aproveitamento do material praticamente de 100% [11]. O único obstáculo à disseminação do uso de I3D em diversas áreas potenciais de aplicação consiste na presente falta de adaptabilidade dos equipamentos hoje existentes para essas aplicações. Este ponto terá de ser ultrapassado com o desenvolvimento de novas abordagens práticas na impressão 3D.

Existem diversas polémicas em relação a I3D, que por um lado podem trazer grandes benefícios à humanidade e à indústria devido as suas características únicas e imprescindíveis [11]. Muitos sugerem que a expansão da impressão 3D na indústria porá fim à fabricação tradicional tal como hoje a conhecemos, revolucionando a economia, a sociedade e o ambiente [11]. No entanto, em 2013 foi produzida a primeira arma numa impressora 3D e o seu código de impressão disponibilizado *on-line* por um estudante de direito da Universidade de Texas, *Cody Wilson* [37].

Inicialmente, a AM surgiu nos anos 80 do século XX como um processo de prototipagem rápida (RP, em inglês: *Rapid Prototyping*). O objetivo dessa tecnologia, como o próprio nome indica, era criar os protótipos para o desenvolvimento de produtos dentro da indústria de modo rápido e a baixo custo. A existência de um modelo físico permite testá-lo, operá-lo, avaliá-lo e fornecer *feedback* durante o próprio processo de desenvolvimento, muito antes de o produto acabado ser comercializado. Paradoxalmente, quando a tecnologia de RP surgiu era cara e bastante lenta, podendo levar semanas para produzir uma só peça. Mais tarde, nos anos 90 e nos primeiros anos do século XXI, com a introdução de tecnologias mais avançadas, a terminologia evoluiu para a Fabricação Aditiva, devido ao facto de que, além da produção de protótipos, existe a possibilidade de fabricar os produtos de consumo final, permitindo, assim, englobar todos os processos existentes [10, 11]. Este nome é atualmente utilizado pela associação *ASTM International* (em inglês: *American Society for Testing and Materials*) [10]. No ano 2007, quase 30 anos depois do aparecimento da RP, a impressora 3D ainda custava 10000\$ [10, 11]. O preço atual de uma impressora 3D ronda os 2000\$ [38].

Atualmente, praticamente qualquer pessoa pode usufruir da tecnologia de I3D para a fabricação de objetos de uso pessoal, personalizados numa impressora 3D, a partir de um ficheiro de computador codificado por um software próprio gratuito [10, 11]. Segundo Kietzmann et al., [37], o mantra da I3D é “Se tu consegues desenhar algo, tu podes imprimi-lo”.

Impressoras 3D são máquinas que produzem modelos 3D físicos de objetos a partir de dados digitais projetados com um programa CAD (em inglês: *computer additive design*) ou digitalizados com um scanner 3D, imprimindo camada por camada [11]. A fabricação aditiva é já usada num leque de diversas áreas industriais, incluindo jóias, calçado, *design* industrial, arquitetura, engenharia e construção, indústria automóvel, aeroespacial e farmacêutica; medicina, educação e produtos de consumo [11]. O presente trabalho é uma tentativa de introduzir mais uma aplicação para a tecnologia 3D – produção de materiais adsorventes estruturados para separação/purificação de gases.

2.5.1. Tipos de Manufatura Aditiva

As principais diferenças entre as técnicas disponíveis para impressão 3D são os materiais que podem ser utilizados com o equipamento, a sua forma de manuseamento e o modo como as camadas impressas são criadas e ligadas entre si. A precisão e as propriedades mecânicas da estrutura são dependentes da técnica utilizada em I3D [10].

Os dois tipos de I3D mais comuns são a moldagem por deposição do material fundido (FDM, em inglês: *Fused Deposition Modeling*) e a estereolitografia (SLA, em inglês: *Stereolithography*).

2.5.1.1. *Fused Deposition Modeling* (FDM)

A primeira técnica é baseada, como o próprio nome indica, na deposição camada a camada do material (termoplástico ou metálico) fundido (Fig 2.3) [11]. O processo de FDM foi patenteado em 1989 por *Scott Crump*, co-fundador da empresa *Stratasys Inc.* [11, 39]. Existe também um processo semelhante, mas na sua forma mais básica chamado de Fabricação de Forma Livre, FFF (em inglês: *Freeform Fabrication*) [11]. É uma tecnologia bastante barata, uma vez que usa plásticos, tipicamente, ABS, PLA, nylon ou poliamida, mas possui ainda assim uma resolução suficiente para muitas aplicações (camadas com 0.2-0.3 mm de altura) [11, 40, 41]. A desvantagem do FDM é a necessidade de pós-tratamento do objeto impresso, bem como um elevado tempo de impressão para alguns tipos de materiais e peças de geometrias mais complexas [11, 41].

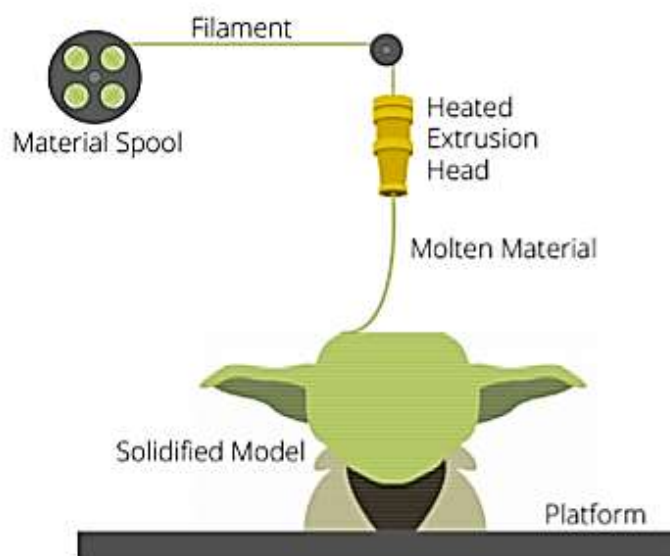


Figura 2.3 Esquema ilustrativo do sistema FDM (adaptado de [42]).

2.5.1.2. *Stereolithography* (SLA)

A estereolitografia foi o primeiro sistema de I3D a ser comercializado [11]. A primeira patente oficial surgiu em 1986 e pertence a Charles W. Hull, que inventou a sua máquina de estereolitografia em 1983 [11, 43].

O equipamento de SLA funciona recorrendo a um feixe de laser que traça um padrão da secção transversal do objeto a imprimir sobre a superfície de uma resina fotopolimérica que está depositada num recipiente (Fig. 2.4). Desta forma, a resina é curada camada a camada até se obter a totalidade da peça [11].

A velocidade da impressão é uma das vantagens desta tecnologia e ainda é considerada uma das mais precisas dentro da impressão 3D, pois é possível imprimir camadas de material com altura de 0.025 mm [11, 40]. No entanto, na maioria dos casos, mantém-se a necessidade de realização de passos de pós-tratamento das peças, tais como a lavagem de excesso de resina e a cura com UV [44]. Em comparação com a técnica de FDM, o preço elevado dos fotopolímeros e da própria impressora constituem as principais desvantagens desta técnica [11]. No entanto, atualmente, os preços das impressoras do tipo SLA têm vindo a baixar, tornando esta técnica mais acessível [45].

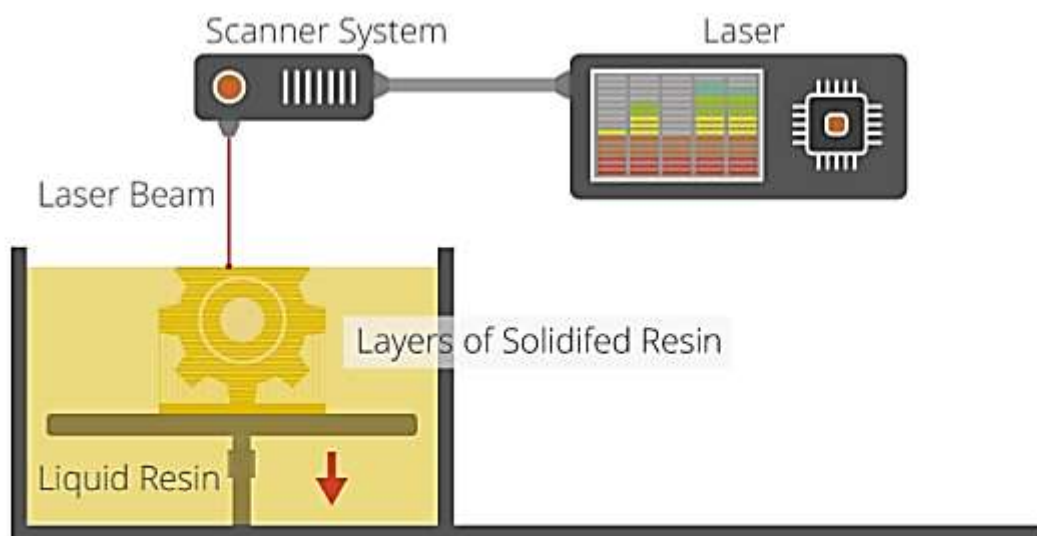


Figura 2.4 Esquema ilustrativo do sistema SLA (adaptado de [42]).

Aparentemente, as impressoras de FDM são mais adequadas para as aplicações de adsorção, pois podem ser adaptadas com o suporte próprio que permite a realização de processo de extrusão por impressão, sendo uma técnica alternativa de processo de extrusão convencional. No entanto esta técnica exige o desenvolvimento de uma formulação com características adequadas ao processo de impressão 3D. As impressoras de SLA também podem ser utilizadas na estruturação de adsorventes, mas ainda possui imensas limitações devido à dificuldade de inclusão de adsorvente num fotopolímero fluído, pois o pó acaba por depositar no fundo do recipiente que contém a resina e não se consegue produzir peças com uma concentração significativa do material adsorvente [46, 47].

Existem outros tipos de impressão 3D, tais como processamento digital de luz (DLP, em inglês: *Digital Light Processing*), que é uma técnica semelhante a SLA, mas utiliza outra fonte de luz mais convencional, tal como a lâmpada de arco, com um painel de visor de cristal líquido ou um dispositivo de espelho deformável, que é aplicada em toda a superfície do fundo do recipiente que contém a resina fotopolimérica, numa única passagem, tornando o processo de impressão mais rápido do que SLA; a sinterização seletiva a laser (SLS, em inglês: *Selective Laser Sintering/Laser Melting*), que usa os materiais em pó (plásticos e metais) e forma camadas através da fusão ou de sinterização de partículas; sistemas de jato de material ou de ligantes, entre outros [11].

2.6. Aditivos

Os processos de estruturação de materiais porosos a partir da sua forma original (pó) utilizam, normalmente, diversos aditivos que permitem manter ou melhorar as suas propriedades mecânicas, como por exemplo, a resistência e textura do adsorvente [1, 5, 7, 13, 48–52]. Adicionalmente, a perda de capacidade de adsorção do material estruturado por incorporação de aditivos deve ser minimizada nos processos de formulação dos pós adsorventes. Os aditivos podem ser tanto de origem orgânica como inorgânica e podem exercer várias funções como ligantes, que promovem a adesão entre as partículas do adsorvente e conferem boas propriedades mecânicas à estrutura, conforme as necessidades da aplicação, plastificantes, que contribuem para a plasticidade da mistura para dar forma à estrutura e/ou lubrificantes, que permitem melhorar as propriedades reológicas da mistura no processo de estruturação por extrusão. De salientar, que a inclusão de aditivos pode diminuir significativamente a capacidade de adsorção de adsorventes estruturados em comparação com os adsorventes em pó. Devido a este facto, a concentração dos aditivos presente na mistura deve ser controlada de modo a obter adsorventes com elevada resistência, mas ao mesmo tempo, sem grandes perdas na capacidade de adsorção do material [7, 32, 53–56].

A lista dos aditivos que são usados para o processo de estruturamento é bastante extensa e inclui compostos como, sílica, alumina, argilas, aluminossilicatos, aluminofosfatos, éters de celulose e os seus derivados, álcool polivinílico, resinas fenólicas, zircônia, titânio, polietilenoglicol, glicerol e muitos mais [5, 7, 9, 17, 18, 27, 29, 31, 33, 48–51, 53, 54, 56–63].

3. Materiais e Métodos Experimentais

Para o desenvolvimento do presente estudo foi escolhida uma técnica inovadora - *3D printing*, nomeadamente, a impressão a três dimensões (I3D) através do processo de extrusão a fim de aplicar essa técnica na estruturação de adsorventes hierarquicamente porosos. Antes de mais, realizou-se um estudo prévio com o objetivo de encontrar uma formulação de uma pasta, que possuísse as características necessárias para posterior utilização no processo de extrusão por impressão 3D. Além disso foram estudados alguns dos parâmetros da técnica de *3D printing*, para entender melhor a sua influência no processo de estruturação e nas características das peças produzidas.

3.1. Materiais

A escolha dos aditivos foi baseada nos dados obtidos da literatura e nos estudos prévios realizados no grupo de investigação [46, 64]. Esta base prévia permitiu selecionar condições de formulação e recolher informação acerca das técnicas de caracterização posteriores a executar nos materiais a formular.

Para a realização do presente estudo foram escolhidos dois tipos de ligantes: álcool polivinílico (PVA) e hidroxipropil-metil celulose (HPMC). O PVA é um polímero sintético que possui boas propriedades como ligante e é utilizado nos processos convencionais de estruturamento tanto para o carvão ativado como para os zeólitos e outros sólidos [17, 18, 29, 33, 48, 50, 51, 58, 60, 62]. O HPMC é um plastificante orgânico também muito utilizado no processo de formulação de adsorventes [48, 54, 59, 60, 62].

Com o objetivo de conferir boas características reológicas necessárias no processo de extrusão das misturas adsorvente-aditivos produzidas, foram utilizados dois lubrificantes: glicerol e o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) [31, 50, 62, 65]. Por último, o ácido cítrico foi adicionado como agente reticulante do PVA que fornece à estrutura uma certa estabilidade na presença de água [61].

A lista dos materiais adsorventes, dos aditivos e dos solventes utilizados no desenvolvimento das formulações das pastas e outros reagentes aplicados na caracterização do material desenvolvido estão apresentados na tabela seguinte:

Tabela 3.1 Lista de materiais adsorventes e reagentes utilizados.

Nome	Fornecedor	CAS	Informação adicional
Zeólito 13X (NaX)	Sigma-Aldrich	63231-69-6	$M_w = 60,08 \text{ g.mol}^{-1}$
Carvão ativado 1240	NORIT	7440-44-0	Mesh 140
Dodecil Sulfato de Sódio	Sigma-Aldrich	151-21-3	Pureza aprox. 99% $M_w \sim 288,4 \text{ g.mol}^{-1}$
Álcool polivinílico (PVA) Mowiol® 10-98	Sigma-Aldrich	9002-89-5	$M_w \sim 61,00 \text{ g.mol}^{-1}$
Glicerol	Riedel-de Haën®	56-81-5	Pureza aprox. 86-88% $M_w = 92,09 \text{ g.mol}^{-1}$ 1L ~ 1,23kg
Ácido cítrico	BDH laboratory reagents	5949-29-1	$M_w = 210,14 \text{ g.mol}^{-1}$
(Hidroxipropil)metil celulose (HPMC)	Sigma-Aldrich	9004-65-3	viscosidade 2,600-5,600 cP, 2% em H_2O (20°C) (lit.)
Álcool etílico (etanol)	AGA	64-17-5	96% vol $M_w = 46,07 \text{ g.mol}^{-1}$
Dióxido de carbono	Air Liquid (Portugal)	-	Pureza de 99.998%.
Hélio	Praxair (Portugal)	-	Pureza de 99.999%.

3.2. Protocolo Exploratório de Produção de Formulações - Preparação de Pastas e Ensaio Preliminares de Extrusão

Nesta secção é descrito todo o processo de desenvolvimento de formulações para obtenção de uma pasta com uma formulação que permita a sua impressão 3D e viabilidade para a aplicação pretendida. Os testes preliminares de extrusão manual aos quais foram submetidas as pastas desenvolvidas ao longo do presente estudo serviram para poder pré-visualizar o seu comportamento durante o processo de extrusão e tomar decisões acerca da viabilidade de cada formulação e posterior aplicação no processo da impressão 3D.

3.2.1. Protocolo para Ensaios de Extrusão

Os testes preliminares de extrusão manual são necessários para observar o comportamento e viabilidade de cada amostra/formulação antes de testar a mesma numa impressora de 3D. Os testes são bastante fáceis de realizar e permitem, rapidamente, identificar a pasta que corresponde aos requisitos do processo de extrusão, tais como a viscosidade, fluidez e boa ligação entre camadas do material extrudido.

O material usado para os testes foi:

- Seringas B.Braun de 1ml (Fig 3.1b);
- Agulhas de aço inoxidável com ponta reta de comprimento de 12.7 mm e diâmetros internos de 0.51 mm (cor roxa na Figura 3.1a) e de 0.84 mm (cor verde na Figura 3.1a).



a)



b)

Figura 3.1 Material utilizado nos teste de extrusão: a) agulhas de aço inoxidável; b) seringa de 1ml.

O êmbolo da seringa é retirado e a pasta é introduzida dentro da seringa com ajuda de uma espátula. Em seguida volta-se a colocar cuidadosamente o êmbolo de modo a não deixar a pasta sair através da ponta da seringa (i.e., evitando dar início ao processo de extrusão). Coloca-se a agulha e retira-se o ar fazendo pressão no êmbolo.

Nestes testes preliminares, quando a amostra é extrudida manualmente a seringa deve estar perpendicular à superfície de trabalho (folha de alumínio) e a ponta da agulha deve-se encontrar muito próxima da superfície, de modo a aproximar as condições do teste à situação real do processo de impressão 3D. A força exercida no êmbolo deve ser uniforme e a extrusão deve ser lenta.

Os testes de extrusão realizaram-se à temperatura ambiente, com algumas exceções. As amostras também foram extrudidas sobre a folha de alumínio colocada em cima de uma placa de aquecimento (VWR®, modelo VMS-C7). Foram usadas as temperaturas de 90°C no caso das amostras 29, 30 e 32 e de 130°C no caso da amostra 31. Este passo foi feito para simular o aquecimento da placa da impressora 3D.

3.2.2. Protocolo Exploratório de Formulações

Série 1

As primeiras três amostras (referências 1, 2 e 3 na Tabela 3.2) foram preparadas misturando carvão ativado com a solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) de 2% (m/m) em etanol. Geralmente a água é

usada como solvente, mas na tentativa de diminuir o tempo de secagem do material extrudido, o etanol foi tomado como alternativa à água, pois o seu ponto de ebulição (78.4°C) é mais baixo [66].

Preparou-se então a solução de SDS juntando o pó ao etanol, utilizando a agitação magnética, durante alguns minutos até completa dissolução. Como o etanol evapora facilmente é muito importante manter a solução bem fechada durante a sua preparação e sempre que não está a ser utilizada, para evitar perdas de solvente e, por conseguinte, a alteração da sua concentração. Em seguida a solução de surfactante de 2% (m/m) foi adicionada ao carvão ativado de modo a obter as pastas com as formulações apresentadas na tabela seguinte:

Tabela 3.2 Composição percentual das amostras 1 - 4.

Amostra nº	Carvão ativado (% m/m _{seca})	SDS (% m/m _{seca})	Etanol (% m/m _{seca})
1	70.0	30.0	1470.0
2	80.0	20.0	980.0
3	90.0	10.0	490.0
4	95.3	4.7	232.4

É de notar que todas as percentagens foram calculadas em relação à massa seca, ou seja,

$$m_{seca} = \text{massa de adsorvente} + \text{massa dos aditivos}$$

As três amostras (1, 2 e 3) apresentaram-se demasiado líquidas. Comparando os valores da concentração de água nas amostras obtidas com os valores da concentração de solventes utilizados nos processos convencionais de estruturação de adsorventes reportados na literatura entre 80% e 150% (m/m_{seca}), conclui-se que há efectivamente excesso de solvente [59, 60].

Verificou-se ainda que não existia formação de agregados entre as partículas de carvão ativado, o que impediu a formação de uma pasta. Isto deve-se, provavelmente, ao facto do que o SDS não possui propriedades de um ligante e que a função dele é apenas melhorar as características reológicas da mistura.

Decidiu-se então, adicionar mais carvão ativado à amostra 2 para obter uma consistência mais pastosa. As percentagens dos compostos foram recalculados e obteve-se então uma mistura com, aproximadamente, 95% (m/m_{seca}) de carvão ativado e 5% (m/m_{seca}) de SDS (amostra 4 na Tabela 3.2). A concentração do solvente diminuiu para 232.4% relativamente a massa seca. Mesmo assim, a mistura apresentou-se ainda demasiado líquida e a formação de agregados de partículas do carvão ativado também não se verificou.

Ao extrudir a amostra 4 formaram-se gotas de material, que se espalharam pela folha de alumínio. Depois de seca à temperatura ambiente, as partículas de carvão não estavam agregadas e o material desfez-se totalmente. Nesse teste de extrusão foi utilizada a agulha verde (Fig. 3.1a).

A seguir decidiu-se testar outro tipo de adsorvente - zeólito 13X. No caso dos aditivos, além do SDS também foi utilizado o álcool polivinílico (PVA) em forma de cristais. O solvente utilizado, neste caso, foi água destilada.

Inicialmente, preparam-se as soluções aquosas de PVA e de SDS com 5% (m/m) e 2% (m/m), respetivamente.

Para preparar a solução de SDS misturou-se o pó com água destilada na proporção de 2:100 em massa e deixou-se a agitar à temperatura ambiente até o pó dissolver completamente.

A solução de PVA foi preparada misturando os cristais de PVA com água destilada na proporção 5:100 em massa e deixou-se a agitar à temperatura de 90°C até dissolução completa [67]. O aquecimento é necessário para acelerar o processo de dissolução. O aquecimento e a agitação foram promovidos utilizando uma placa de agitação (VWR®, modelo VMS-C7). O tempo de aquecimento pode demorar várias horas. Note-se que o frasco foi isolado com a folha de alumínio para diminuir as perdas de calor fornecido. Como a temperatura de aquecimento é próxima da temperatura de ebulição da água o frasco foi devidamente tapado com a folha de alumínio e parafilme.

Em primeiro lugar realizaram-se testes com o objetivo de verificar o efeito da razão entre o adsorvente e o aditivo e ainda comparar o efeito da aplicação de dois tipos diferentes de aditivos (PVA e SDS). Para preparar as pastas 5 -12 adicionaram-se diferentes quantidades de zeólito 13X a um volume fixo da solução de aditivo (2 ml) (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 Composição percentual das amostras 5 -17.

Amostra nº	Zeólito 13X (% m/m _{seca})	PVA (% m/m _{seca})	SDS (% m/m _{seca})	Água destilada (% m/m _{seca})
5	70.0	30.0	-	570,0
6	80.0	20.0	-	380.0
7	92.2	7.8	-	190.0
8	70.0	-	30.0	1470.0
9	80.0	-	20.0	980.0
10	90.0	-	10.0	490.0
11	95.0	5.0	-	95.0
12	96.0	4.0	-	74.5
13	95.0	3.6	1.4	68.5
14	93.4	4.8	1.8	89.8
15	94.0	4.3	1.7	82.1
16	93.0	5.0	2.0	95.8
17	93.5	4.7	1.8	89.0

Nota-se que durante a preparação da amostra 7 ocorreu um problema, pois a amostra deveria conter 90,0% em vez de 92,2% do material adsorvente para os efeitos de comparação.

As amostras 13 - 17 (Tabela 3.3) foram preparadas utilizando a solução que contém ambos os aditivos, tanto PVA como SDS com a seguinte razão: $m_{PVA}(g)/m_{SDS}(g) = 2.6$. Esta solução foi obtida misturando a solução de PVA de 5% (m/m) previamente preparada com o surfactante sólido.

Nesta etapa seguiram-se as recomendações da literatura sobre a composição da mistura de aditivos. Os valores referidos são entre 1 e 30% de PVA, preferencialmente, entre 1 a 5%; e entre 0 e 2% de surfactante, em massa [48, 51, 54, 60–62].

As amostras foram preparadas misturando 3 ml da solução dos aditivos com as diferentes quantidades de zeólito 13X.

Note-se que a amostra 13 ficou demasiado seca, por isso foi adicionado mais 1 ml da solução dos aditivos e deste modo obteve-se a amostra 14.

Quanto ao seu aspeto, as amostras preparadas utilizando o zeólito 13X como material adsorvente apresentaram-se na forma pastosa. Daí concluiu-se que o próprio material adsorvente tem um papel importante na formação da pasta. Comparando com as amostras preparadas utilizando o carvão ativado, isto deve-se, provavelmente, à dimensão da partícula, pois o pó de zeólito é constituído por partículas mais finas (aproximadamente de 2µm) do que o carvão ativado constituído por partículas peneiradas com mesh 140 ($\leq 105 \mu\text{m}$) [68].

Durante os testes de extrusão manual, tanto para as amostras com PVA como para as amostras com SDS, verificou-se que quanto menor for a percentagem de aditivo presente nas amostras o material extrudido espalhava-se menos sobre o papel de alumínio, o que parece ser contraditório, pois os resultados deveriam ser contrários aos que foram obtidos. No entanto, como os aditivos foram utilizados na forma de uma solução aquosa, a concentração de água era mais elevada para as amostras com a % maior de aditivos. Isto influenciou os resultados obtidos, pois quanto mais água presente na amostra, mais líquida esta se torna, logo possui menos definição e espalha-se mais.

A mesma situação se verificou quando foram comparadas as amostras com os diferentes aditivos. Como a solução de SDS utilizada é menos concentrada do que a solução de PVA, as amostras 8, 9 e 10 contêm mais água do que as amostras com PVA (5, 6 e 7). Assim, as amostras com SDS espalharam-se mais do que as amostras com PVA, e depois de secas apresentam um aspeto meio transparente.

Outro aspeto importante a mencionar é que as amostras 5 e 6, depois de secas, apresentam alguma elasticidade, ou seja, o material é mais maleável.

Em termos de extrusão, todas as amostras fluíram bem através da agulha, sem a entupir durante a extrusão.

A amostra 11 apresentou um aspeto cremoso, tipo natas. Foi extrudida com a agulha roxa (Fig. 3.1.a), sem entupir e fluíu bem, sem aplicação de muito esforço.

A amostra 12 já se apresentou mais pastosa, com consistência semelhante a uma cola. Foi extrudida com a agulha roxa, mas ao fim de algum tempo a agulha entupiu. Experimentou-se então extrudir a formulação com a agulha verde. Neste caso, a pasta fluíu com sucesso, sem entupimento da agulha.

Relativamente às amostras 11 e 12, depois de extrudidas apresentaram uma definição melhor do que as amostras anteriores, pois a mistura não se espalhou tanto, obtendo-se uma pequena elevação do material. Depois de seco, as partículas de material mantinham-se agregadas e a estrutura formada mostrou resistência ao manuseamento.

A amostra 13 apresentou um aspeto pastoso, capaz de ser extrudida com ambas as agulhas, sendo que com a agulha roxa teve que se aplicar mais pressão no êmbolo da seringa. Com a agulha verde a pasta fluíu bem. Conseguiu-se uma boa definição, próxima ao do objetivo definido. Por isso esta pasta foi escolhida para prosseguir com a impressão 3D.

Nota-se que durante a preparação de uma réplica da amostra 13 num volume maior, não se conseguiu empastar o material adsorvente. Decidiu-se adicionar mais solução de solvente para chegar à consistência necessária. Desta forma, obteve-se a amostra 14, a qual foi seguidamente testada na impressora 3D.

As pastas 14 - 17 foram testadas no processo de impressão 3D sem serem submetidas aos testes preliminares de extrusão.

Série 2

Nesta etapa foi adicionado um lubrificante, que neste caso era glicerol. A concentração de glicerol recomendada pela literatura varia entre 2 a 6% em massa [62].

A preparação das amostras foi realizada do mesmo modo que as amostras 13 - 17, apenas com a adição final das soluções aquosas de glicerol (Tabelas 3.4 e 3.5). É de notar que a razão entre a quantidade de PVA e a quantidade de SDS (de 2.6) foi mantida igual à série 1 anterior das amostras.

Tabela 3.4 Composição percentual das amostra 18 e 19.

Amostra n°	Zeólito 13X (% m/m _{seca})	PVA (% m/m _{seca})	SDS (% m/m _{seca})	Glicerol (% m/m _{seca})	Água destilada (% m/m _{seca})
18	92.3	4.1	1.6	2.0	162.0
19	88.5	3.9	1.6	6.0	155.4

Neste caso, apesar de o glicerol estar na forma de um líquido, também entra na contagem para a massa seca, ou seja:

$$m_{seca} = m_{zeólito} + m_{PVA} + m_{SDS} + m_{glicerol}$$

Ambas as amostras apresentaram uma boa fluidez no início do processo de extrusão manual; no entanto, a amostra 19 acabou por entupir ambas as agulhas.

Tabela 3.5 Composição percentual das amostras 20, 21 e 22.

Amostra n°	Carvão ativado (% m/m _{seca})	PVA (% m/m _{seca})	SDS (% m/m _{seca})	Glicerol (% m/m _{seca})	Água destilada (% m/m _{seca})
20	90.0	7.1	2.9	-	214.3
21	84.6	6.7	2.7	6.0	268.6
22	88.2	7.0	2.8	2.0	280.0

As amostras 20, 21 e 22 foram extrudidas com a agulha verde. Em todos os casos, a pasta tinha um aspeto mais líquido e ao ser extrudida espalhou-se pela folha de alumínio e não fluíu bem, formando gotas do material. Além disso, as três amostras acabaram por entupir a agulha.

Série 3

Durante as experiências anteriores surgiram vários problemas no processo de preparação das amostras, que por vezes dificultaram o processo de análise das amostras e, por conseguinte não permitiram grandes conclusões ou formulações ideais. Assim, foram realizados alguns ajustes no processo de preparação das pastas.

Em primeiro lugar, antes de misturar os aditivos com o adsorvente, o mesmo foi humedecido com água. Este passo tem como objetivo preencher os poros do material adsorvente com água para que os aditivos não tenham acesso aos mesmos, ou seja, i.e. evitando a entrada dos aditivos nos poros do adsorvente [62].

Fixando uma percentagem de 94% (m/m_{seca}) para a composição do zeólito 13X, foi adicionada a solução dos aditivos de modo a obter as formulações apresentadas na Tabela 3.6.

De seguida, a amostra foi aquecida até aos 100°C com agitação, de modo a evaporar o excesso de água e obter uma pasta com a viscosidade desejada. O aquecimento foi feito enrolando o frasco numa folha de alumínio para a pasta aquecer uniformemente. A agitação deve ser eficaz para não deixar secar a pasta no fundo do copo.

De referir que, nos casos em que a pasta se se apresentar demasiado seca depois do passo da evaporação, deve ser adicionada água destilada para compensar as perdas.

Note-se que a quantidade de água apresentada nas tabelas seguintes refere-se à quantidade de água total antes da evaporação por efeito da preparação das formulações.

Como não se consegue quantificar a água que deve ser retirada da amostra a consistência é controlada aplicando o teste da vareta de vidro, i.e., se ao retirar a vareta de vidro da amostra a pasta apresentar uma viscosidade semelhante a uma cola então pode considerar-se que a água em excesso já foi eliminada.

Com o zeólito 13X, foram preparadas quatro amostras: uma com (PVA+SDS), outra com (PVA+SDS+Glicerol) e outras duas com (PVA+Glicerol), todas com a mesma percentagem do material adsorvente, i.e. com cerca 94% (m/m) (Tabela 1.6).

Tabela 3.6 Composição percentual das amostras 23 - 26.

Amostra nº	Zeólito 13X (% m/m _{seca})	PVA (% m/m _{seca})	SDS (% m/m _{seca})	Glicerol (% m/m _{seca})	Água destilada (% m/m _{seca})
23	94.0	4.3	1.7	-	156.6
24	94.0	3.0	1.0	2.0	177.1
25	94.0	4.0	-	2.0	197.5
26	94.0	2.0	-	4.0	157.5

Nas amostras 31 e 32, a relação mássica entre os aditivos foi de 70% de PVA com 30% de glicerol e 30% de PVA com 70% de glicerol, respetivamente.

As quatro amostras (23-26) apresentaram boas características em termos de fluidez e uma melhor definição em comparação com as amostras preparadas anteriormente utilizando o zeólito como material adsorvente (amostras 5-19). Comparando os resultados dos testes de extrusão manual das quatro amostras, as pastas 23 e 24 apresentaram uma melhor definição e as camadas extrudidas até ganharam uma certa altura. Ambas as amostras foram selecionadas para prosseguir com o processo de impressão 3D.

Quanto ao efeito da utilização de glicerol, não se verificou variações significativas nas características reológicas das amostras durante o processo de extrusão manual.

Utilizando a mesma técnica de evaporação do excesso de água e aplicando o passo de humificação, prepararam-se então duas amostras de carvão ativado com PVA e SDS com 90 e 85% do material adsorvente, respetivamente (Tabela 3.7).

Tabela 3.7 Composição percentual das amostras 27 e 28.

Amostra nº	Carvão ativado (% m/m _{seca})	PVA (% m/m _{seca})	SDS (% m/m _{seca})	Água destilada (% m/m _{seca})
27	90.0	7.0	3.0	410.8
28	85.0	11.0	4.0	303.8

Apesar de que algumas das amostras preparadas anteriormente apresentarem características razoáveis para a sua aplicação no processo de extrusão na impressora 3D, tais como a fluidez e boa aderência entre as camadas do material extrudido (verificadas nos testes de extrusão manual descritos na seção 3.2.1), verificou-se que essas pastas ainda não possuíam as características necessárias para uso na impressão 3D mecânica (Seção 4.2.1). O passo seguinte foi o de afinar estas formulações, experimentado ainda outro tipo de aditivos.

Série 4

Nas três amostras seguintes testou-se outra combinação de aditivos que consistiu em misturas de PVA e ácido cítrico (Tabela 3.8).

Para preparar as três amostras seguiu-se os seguintes passos:

- Os cristais de ácido cítrico foram misturados e agitados a seco com o zeólito 13X;
- Adicionou-se água destilada à mistura sólida, sob agitação durante alguns minutos para a água penetrar nos poros do adsorvente;
- Adicionou-se a solução de 5% (m/m) PVA previamente preparada;
- A amostra foi colocada em cima da placa de agitação aquecida até aos 100°C para remover o excesso de água por evaporação;
- Realizou-se, por fim, o teste da vareta de vidro; quando a amostra atingiu a consistência necessária, tapou-se o frasco e deixou-se arrefecer.

Tabela 3.8 Composição percentual das amostras 29, 30 e 31.

Amostra nº	Zeólito 13X (% m/m _{seca})	PVA (% m/m _{seca})	Ácido cítrico (% m/m _{seca})	Água destilada (% m/m _{seca})
29	94.0	4.8	1.2	168.5
30	94.0	3.6	2.4	146.0
31	94.0	5.4	0.6	179.6

Como se pode observar na tabela anterior a percentagem mássica de zeólito 13X é mantida igual para todas as amostras no valor de 94% em massa. Neste caso, variou-se a relação entre a quantidade de PVA e a de ácido cítrico:

- Amostra 29: 80% de PVA para 20% de ácido cítrico [61];
- Amostra 30: 60% de PVA para 40% de ácido cítrico [69];
- Amostra 31: 90% de PVA para 10% de ácido cítrico [61, 69].

Durante os testes de extrusão manual a amostra 29 fluiu bem e não entupiu a agulha. Além disso conseguiu-se extrudir algumas 5 ou 6 camadas na amostra, umas em cima das outras, o que permitiu a formação de uma estrutura em altura.

Os resultados do teste de extrusão da amostra 30 foram semelhantes aos resultados obtidos com a amostra 29. No entanto, houve algumas falhas em termos de continuidade de extrusão do material e, no fim de adicionar um certo número de camadas, a parede da estrutura entortou um pouco, apesar da sua aderência entre camadas do material extrudido.

A amostra 31 revelou boas características em termos de fluidez, mas a formação de uma estrutura em altura não foi possível, pois a pasta escorreu. Decidiu-se então extrudir a pasta sobre uma folha de alumínio colocada numa placa de aquecimento com a temperatura de 130°C. Esta temperatura foi definida na base dos dados obtidos na literatura em relação à temperatura de cura utilizada para o sistema de PVA+Ácido cítrico. De referir que o processo de cura é um passo necessário de pós-tratamento de uma peça impressa que contém na sua composição o PVA e o ácido cítrico, para promover a reação de reticulação do PVA, conferindo maior rigidez a estrutura [69]. Aplicando a estratégia da placa aquecida conseguiu-se formar uma estrutura, extrudindo as camadas da pasta umas em cima das outras.

Como foi descrito anteriormente na secção 3.2.1, foram realizados ainda testes de extrusão das amostras 29 e 30 utilizando a placa aquecida até aos 90°C.

Concluiu-se que o aquecimento da superfície de trabalho durante o processo de extrusão pode ajudar na formação de estruturas tridimensionais, a partir das pastas de adsorventes.

Série 5

Amostra 32 foi produzida para testar mais um tipo de aditivo que neste caso foi o (hidroxipropil)metil celulose, (HPMC). A sua composição recomendada pela literatura encontra-se no intervalo entre 1 e 10% (m/m), preferencialmente, entre 5 e 7% (m/m) [48, 54, 59, 60, 62].

Preparou-se uma solução aquosa de HPMC de 1% (m/m). O pó sólido misturou-se com água destilada e deixou-se a agitar à temperatura ambiente até dissolução completa.

Misturou-se o zeólito 13X com a solução de HPMC de forma a obter uma amostra com 95% (m/m) do material adsorvente (Tabela 3.9). Colocou-se a amostra na placa aquecida até 90°C com agitação para evaporar a água em excesso.

Tabela 3.9 Composição percentual da amostra 32.

Amostra nº	Zeólito 13X (% m/m _{seca})	HPMC (% m/m _{seca})	Água destilada (% m/m _{seca})
32	95.0	5.0	526.3

Ao fim de algum tempo, quando se evaporou aproximadamente 2/3 do volume inicial, a amostra apresentou-se demasiado líquida. O aquecimento foi interrompido mantendo a agitação até a amostra arrefecer. Notou-se que para evitar maior perda de água durante o arrefecimento a amostra deve manter-se tapada.

Durante o teste de extrusão manual a amostra 32 apresentou boa fluidez, no entanto não foi possível obter uma estrutura em altura. Experimentou-se então extrudir a pasta utilizando o aquecimento da placa a 90°C. Neste caso, conseguiu-se obter uma estrutura estável e alta.

3.3. Protocolo para Impressão 3D

Para realização do presente trabalho foi escolhida a impressora 3D do tipo FDM (moldagem por deposição do material fundido) que possui o suporte próprio para extrusão do material na forma de pasta que está representada esquematicamente na Figura 3.2.

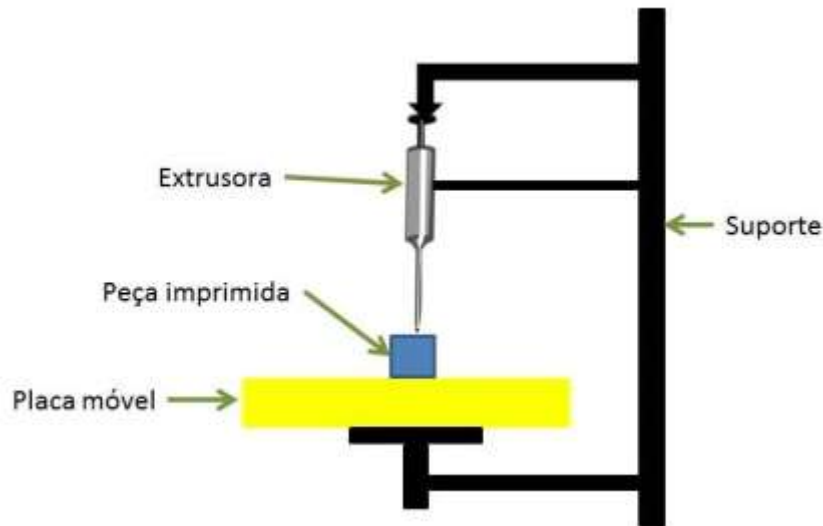


Figura 3.2 Esquema da impressora 3D utilizada.

Para ser possível a impressão com a impressora 3D, os desenhos das peças a imprimir foram produzidos em ficheiros de extensão STL. Esses ficheiros foram convertidos em ficheiros GCODE com ajuda de software *CURA* versões 15.04.5 e 2.1.2. O *Cura* permite não só transformar os ficheiros, mas também alterar os parâmetros da impressão, tais como, a velocidade da impressão, espessura da parede do objeto, número de “saías” a imprimir (i.e., primeiras camadas reproduzidas pela impressora que servem para ajustar alguns dos parâmetros antes de partir para a impressão da peça em questão), altura das camadas e etc., conforme as necessidades do processo.

Inicialmente, os parâmetros definidos no *CURA* foram os seguintes:

- Altura da camada (*layer height*) = 0.35 mm;
- Espessura da parede (*shell layer*) = 0.8 mm;
- Densidade (*density*) = 100%;
- Velocidade da impressão (*print speed*) = 20 mm.s⁻¹.

Ao longo do processo da impressão, os parâmetros, tais como a velocidade da impressão, a altura da camada, a espessura da parede, o número de rotações do motor (velocidade de extrusão) e a temperatura da placa foram ajustados para aperfeiçoar o processo.

3.3.1. Preparação das amostras para impressão

Nas primeiras experiências utilizou-se o seguinte procedimento:

Uma seringa descartável de 3 ou 5 ml (Fig. 3.3) é preenchida com aproximadamente 2 ml da amostra. Os dois lados da seringa foram tapados com parafilme e, na parte superior com a ajuda de uma agulha, perfura-se o parafilme, de modo a permitir a remoção de bolhas de ar durante o procedimento de

centrifugação efetuado em seguida. Neste procedimento preliminar, a seringa com a amostra é colocada numa centrífuga durante, aproximadamente 10 minutos. A seguir, retirou-se o parafilme e colocou-se o êmbolo da seringa e a agulha. A seringa foi então colocada no suporte próprio da impressora.



Figura 3.3 Seringas de 3ml e de 5ml.

Durante este procedimento surgiram vários problemas, tais como, as perdas do material durante a colocação do êmbolo e o deslocamento das bolhas de ar, formadas na parte superior da amostra após a centrifugação.

Para evitar este tipo de problemas, começou-se por introduzir uma maior quantidade do material para compensar as perdas durante a colocação do êmbolo, que agora era colocado antes da seringa ir para a centrífuga. O bico da seringa é tapado com parafilme que foi perfurado para permitir a saída do ar. A seringa então é colocada na centrífuga com o bico virado para cima. Deste modo as bolhas formavam-se a saída da seringa o que permitiu retirá-las, simplesmente, por pressionar o êmbolo. É importante antes de impurar as bolhas para fora da seringa, não verter a mesma. A seguir colocou-se a agulha e procedeu-se a impressão.

Nota-se que para a impressão foram usadas agulhas com diâmetro interno de 0.84 mm (Fig. 3.1a).

3.3.2. Impressão 3D

O objetivo do presente trabalho é imprimir uma peça a partir de uma pasta de adsorvente. É de grande importância conseguir obter uma peça que permita ultrapassar as principais limitações dos adsorventes utilizados em processos cíclicos de adsorção, (e.g. PSA). Desta forma foram selecionados três tipos de estruturas para testar na impressora 3D.

- Monólito “favo de mel”:
 - Tipo I (Fig. 3.4a): diâmetro – 12 mm; altura – 4 mm; espessura da parede – 1 mm;
 - Tipo II: diâmetro – 20 mm; altura – 20 mm; espessura da parede – 2 mm;
- Cilindro oco (Fig. 3.4b): diâmetro – 7 mm; altura – 6 mm; espessura da parede – 1 mm.

Os monólitos do tipo I e II diferem não só nas dimensões mas também no número de orifícios da quadrícula no seu interior (12 e 9 orifícios, respetivamente).



Figura 3.4 Imagens esquemáticas dos cilindros reproduzidos pelo *software CURA*: a) monólito “favo de mel” do tipo I; b) cilindro.

3.3.2.1. Monólito “favo de mel” do tipo I

Depois de realizar os testes de extrusão manual foram selecionadas oito amostras: 14, 15, 16, 17, 24, 29, 30 e 31 para efetuar os testes na impressora 3D.

Inicialmente, a placa da impressora foi aquecida até aos 90°C para promover a eliminação do solvente e assim secagem da peça durante a impressão, e os valores da espessura da parede e da altura da camada foram de 0.8 mm e de 0.35 mm, respetivamente.

Experimentalmente, o controlo de temperatura da placa apresentou alguns problemas. Por esta razão as temperaturas de alguns ensaios estão indicadas na Tabela 3.10 na forma de um intervalo.

Tabela 3.10 Parâmetros utilizados na impressão do monólito “favo de mel” do tipo I.

Amostra nº	Temperatura da placa (°C)	Velocidade de impressão (mm.s ⁻¹)	Número de rotações do motor (rph)
14	90	20	100-200
15	70	10	100-200
16	T ambiente (25)	10	100-200
	60		
17	T ambiente (25)	10	100-200
	60		
24	T ambiente (25)	10	100-200
	35		
	40		
	45		
	60		
	90		
29	T ambiente (25)	10	100-500
	55-70		
30	T ambiente (25)	10	200-500
	35-40		
	40-45		
	50-55		
31	T ambiente (25)	10	100-400
	37		
	45		
	55-60		
	60-65		
	70-75		

3.3.2.2. Impressão do Cilindro Oco

Para esta etapa foi seleccionada apenas a pasta que apresentou melhores resultados nos testes anteriores – a amostra 29.

Teste A

No primeiro teste de impressão 3D, o diâmetro do cilindro oco foi de 15 mm. Nos testes seguintes o diâmetro do cilindro foi alterado para 7 mm. A espessura da parede foi alterada de 0.8 mm para 1 mm e a velocidade de impressão de 10 mm.s^{-1} para 7 mm.s^{-1} .

Os testes de 1 à 4 foram realizados para estudar a relação entre a temperatura da placa e o número de rotações do motor.

As diferentes temperaturas da placa e as rotações que foram usadas durante os testes de impressão, estão apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 3.11 Parâmetros usados nos testes A da amostra 29.

Teste nº	Temperatura da placa (°C)	Número de rotações do motor (rph)
1	T ambiente (25)	200
2	55	200-1000
3	70	700-900
4	77	900

Teste B

A medida que ocorre a deposição das camadas, as mesmas começam a ficar cada vez mais afastadas da placa e o processo de secagem torna-se mais lento. Devido a este facto, para promover a secagem das camadas da estrutura ao longo do processo da impressão foi utilizado um secador de cabelo comum.

Parâmetros fixos, utilizados durante a impressão:

- Altura de camada: 0.35 mm;
- Espessura da parede: 1 mm;
- Velocidade de impressão: 7 mm.s^{-1} .

As variações da temperatura e de número de rotações estão apresentados na tabela a seguir:

Tabela 3.12 Parâmetros usados nos testes B da amostra 29.

Teste n°	Temperatura da placa (°C)	Número de rotações do motor (rph)
5	45	800
6	47	900
7	50	800

Teste C

A amostra 29 usada para os testes C foi preparada de modo a ficar mais pastosa comparando com as experiências anteriores, ou seja, com menor conteúdo de água. Para tal, o passo da evaporação do solvente foi prolongado por mais alguns minutos.

Os parâmetros usados durante os testes C estão apresentados na tabela seguinte:

Tabela 3.13 Parâmetros usados nos testes C da amostra 29.

Teste n°	Temperatura da placa (°C)	Número de rotações do motor (rph)
8	T ambiente (25)	400-800
9	45	800
10	52	800

Note-se que o secador foi utilizado apenas no teste 10. Os outros parâmetros mantiveram-se iguais aos dos testes B.

Teste D

Para a realização desta série de testes a amostra 29 foi submetida a mais tempo de aquecimento relativamente à pasta usada nos testes C. Assim, obteve-se uma pasta bastante menos fluída.

Variou-se a velocidade da impressão (Tabela 3.14), mantendo os valores da altura da camada e da espessura da parede. A placa de deposição da peça encontrava-se à temperatura ambiente e o secador também foi utilizado.

Tabela 3.14 Parâmetros usados nos testes D da amostra 29.

Teste n°	Número de rotações do motor (rph)	Velocidade da impressão (mm.s ⁻¹)
11	300	1
12 (x3 réplicas)	300-500	2

No teste 12 foram impressas duas peças ao mesmo tempo.

Teste E

Na presente série a amostra 29 utilizada possuía características próximas às suas características iniciais, ou seja, semelhante às pastas usadas nos testes A e B. No entanto as velocidades de impressão usadas foram inferiores às dos testes A e B. No teste 13 foram impressas quatro peças ao mesmo tempo e nos testes seguintes o número de peças voltou a ser 2.

Realizaram-se 6 testes com os seguintes parâmetros (Tabela 3.15):

Tabela 3.15 Parâmetros usados nos testes E da amostra 29.

Teste nº	Temperatura da placa (°C)	Velocidade da impressão (mm.s ⁻¹)	Número de rotações do motor (rph)
13	T ambiente (25)	2	200
14	T ambiente (25)	3	500
15	50-60	3	700
16	50	2	700
17	50	2	600
18	35-45	2	400-500

Teste F

Os próximos testes, foram realizados todos com a placa à temperatura ambiente (aproximadamente 28°C) e com a utilização do secador (Tabela 3.16). A altura da camada foi alterada para 0.3 mm. Note-se que nesta fase utilizou-se a versão do *CURA* mais recente (2.1.2), pois permite definir os parâmetros de um modo mais preciso.

Tabela 3.16 Parâmetros usados nos testes F da amostra 29.

Teste nº	Velocidade da impressão (mm.s ⁻¹)	Número de rotações do motor (rph)
19 (x2 réplicas)	2	300-500
20 (x2 réplicas)		300-900
21 (x3 réplicas)		200-400
22		700
23		400-500
24		400
25	1	200-300
26	3	400

3.3.2.3. Monólito “favo de mel” do tipo II

Realizaram-se 9 testes de monólito do tipo II com a amostra 29, todos com a placa a temperatura ambiente (aproximadamente 28°C) e com a utilização do secador. Para a espessura da parede e a altura da camada foram definidos os valores de 2 mm e 0.3 mm, respetivamente.

A velocidade de impressão utilizada foi de 2 mm.s⁻¹ exceto os testes 29 e 30 que foram realizados à velocidade de 1 mm.s⁻¹. Nesta fase apenas se variou o número de rotações do motor (Tabela 3.17).

Devido às dimensões do monólito, a quantidade de pasta necessária para a sua impressão é maior do que a usada para o cilindro oco e o monólito do tipo I. Assim, foi utilizada a seringa de 5 ml, enquanto que nas experiências anteriores foi utilizada a seringa de 3ml.

Tabela 3.17 Parâmetros usados nos testes do monólito “favo de mel” do tipo II com a amostra 29.

Teste nº	Número de rotações do motor (rph)
27	200
28	200
29	1000
30	1000
31	200-400
32	400-600
33	300-800
34	400-600
35	700-800

Realizaram-se ainda dois testes com a amostra 32 nas mesmas condições (Tabela 3.18).

Tabela 3.18 Parâmetros usados nos testes do monólito “favo de mel” do tipo II com a amostra 32.

Teste nº	Número de rotações do motor (rph)
36	300-600
37	300-800

3.4. Caracterização Experimental dos Adsorventes

3.4.1. Ensaios de Cura

As estruturas obtidas por impressão 3D, a partir da pasta 29, foram submetidas a testes de cura, para verificar o efeito do processo da reticulação de PVA com ácido cítrico. Nos referidos procedimentos de cura foi avaliada a influência da temperatura, sendo para isso testadas as temperaturas de 130, 200 e 300°C.

As estruturas de adsorvente impressas foram colocadas no forno (Nabertherm B150), no qual a temperatura foi aumentada à taxa de $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Depois de atingir o patamar da temperatura desejada (130° , 200° ou 300°C), a mesma foi mantida durante uma hora, que é o tempo necessário para o processo de cura. Em seguida, desligou-se o aquecimento e deixou-se arrefecer a peça até a temperatura ambiente. Todos os ensaios decorreram ao ar.

3.4.2. Análise termogravimétrica, TGA (*Thermogravimetric Analysis*)

A técnica de análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis, TGA*) é uma ferramenta muito utilizada na caracterização dos materiais. É definida como um processo em que se verifica a relação entre a variação de massa do material analisado e a temperatura a que está submetido, geralmente sob uma atmosfera controlada de azoto ou argon [70]. Esta análise foi realizada utilizando o sistema *Labsys Evo DTA/DSC* comercializado por *SETARAM Instrumentation*.

A técnica de TGA foi aplicada para estudar o comportamento de uma peça impressa a partir da pasta 29 e não submetida ao processo de cura, bem como à que foi curada utilizando 200°C . Adicionalmente e para efeitos comparativos, analisaram-se, individualmente, as amostras do zeólito 13X em pó e dos cristais de PVA.

As amostras foram submetidas à análise isotérmica de TGA à 190°C , i.e. após se atingir a temperatura de 190°C esta foi mantida durante quatro horas por forma a avaliar a eventual perda de massa nestas condições. A temperatura de 190°C foi definida devido ao facto da temperatura de fusão de PVA ser de 200°C [71].

Realizou-se ainda o teste com aumento contínuo de temperatura para a amostra de PVA, tendo sido utilizada uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até uma temperatura máxima de 600°C , numa atmosfera de argon.

3.4.3. Adsorção de Azoto a 77 K

A área de superfície de um material adsorvente e o volume específico dos poros é geralmente obtido a partir das medições de adsorção de azoto realizadas à temperatura de 77 K [1].

Foram realizados dois ensaios utilizando um sistema ASAP 2000 (MicroActive 3.0): um com as peças impressas a partir da pasta 29 e outro com o zeólito 13X em pó, desgaseficados a 190°C durante pelo menos 3 horas.

3.4.4. Porosimetria de Mercúrio

As mesmas peças analisadas com a técnica de adsorção de azoto a 77K referidas na sub-secção anterior foram submetidas à análise de porosimetria de mercúrio para obter os dados sobre a distribuição do tamanho dos poros das estruturas de adsorvente impressas. O ensaio foi realizado utilizando o porosímetro Autopore IV 9500 (Micromeritics, Norcross, Georgia), numa gama de pressões entre 0.35 e 7 bar. A amostra foi desgaseficada em vácuo à temperatura ambiente.

3.4.5. Picnometria de Hélio

A picnometria de hélio é uma técnica de caracterização do material que permite obter a densidade da matriz do sólido adsorvente, ou seja, a densidade do material excluindo os poros [12]. Considera-se que o hélio é um gás inerte, i.e. que não adsorve à superfície do material sólido.

As medidas experimentais foram efetuadas utilizando o método gravimétrico, realizado numa balança de suspensão magnética de alta pressão (MSB), modelo ISOSORP 2000, Rubotherm (GmbH) que está representada esquematicamente na Figura 3.5. A aquisição de dados da temperatura, de pressão e do peso da amostra é feita online de uma maneira automatizada através de *software* desenvolvido pelo grupo de investigação [19]. A MSB tem uma resolução de 0.01 mg, uma incerteza $\leq 0.002\%$, e uma reprodutibilidade ≤ 0.03 mg, para a máxima carga de 25 g [19]. As condições limite que podem ser aplicadas utilizando a instalação são definidas pela temperatura de 100°C e pressão de 150 bar [19].

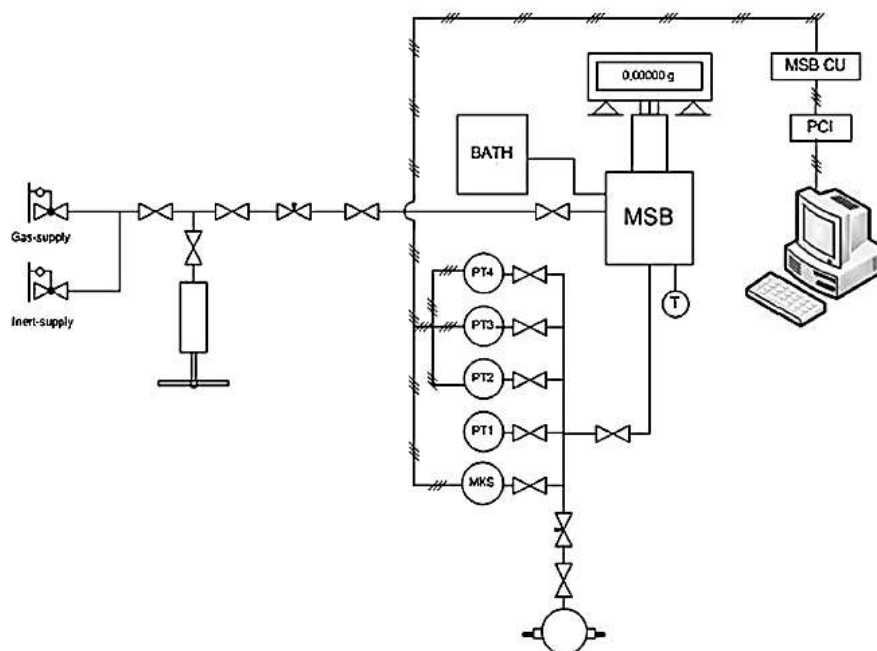


Figura 3.5 Diagrama esquemático da balança de suspensão magnética de alta pressão (MSB). PCI – interface de PC para aquisição de dados; T, PT100- sensor da temperatura; PT, Omegadyne e MKS, MKS Baratron - transdutores de pressão. Adaptado de [4].

As amostras submetidas à análise foram a peça impressa a partir da pasta 29 e o zeólito 13X em pó. Ambas foram desgaseficadas no forno (Nabertherm B150) durante, aproximadamente, seis horas a 190°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹.

De seguida, as amostras ainda quentes foram transferidas para a balança sob uma atmosfera de hélio (com pressão de, aproximadamente, 19 bar). Ligou-se o aquecimento do banho e a temperatura foi aumentada gradualmente até aos 70°C. Após atingir esta temperatura através da linha da exaustão baixou-se a pressão do gás até a pressão, aproximadamente de 1.5 bar e ligou-se a bomba de vácuo. Aumentou-se depois a temperatura até aos 85°C para garantir que a amostra permanecia livre de impurezas. Ao fim de algumas horas, a temperatura do banho foi programada para os 60°C, deixando-se o sistema em repouso a vácuo até à sua estabilização, procedendo-se então ao início das medidas consequentes

Na MSB, encontram-se em simultâneo ambas as amostras em estudo, ligadas entre si através do eixo vertical da balança. Existem duas posições da medição do peso das amostras. Na posição 1, obtém-se o peso de uma amostra (MP1) e na posição 2 a balança regista o peso de ambas as amostras (MP2). Deste modo o peso da segunda amostra obtém-se através da diferença entre as duas medições (Msc2 = MP1-MP2).

É de grande importância realizar a taragem da balança antes de medir o peso das amostras para anular as variações artificiais de massa que o sistema pode criar.

Inicialmente, registaram-se os valores de MP1 e MP2 com o sistema em vácuo. Estes valores são os valores de referência iniciais para as massas das amostras. Registou-se também o valor da temperatura dentro da célula de medição.

Em seguida abre-se a válvula de admissão de gás e adiciona-se pressão até atingir o valor desejado. Fecha-se a válvula e aguarda-se até o sistema atingir o equilíbrio, monitorizando a variação de pressão ao longo do tempo. Considera-se que o equilíbrio é atingido quando as variações de pressão já não são significativas, i.e., quando ao gráfico da pressão em função do tempo é adicionada uma linha de tendência e o seu declive é nulo.

Assim que o equilíbrio é atingido registam-se os valores de massas, de temperatura e de pressão média. Para cada combinação de valores de pressão e da temperatura obtiveram-se os valores das densidades do gás real através de uma plataforma NIST *Standard Reference Database* [72].

Para criação do próximo ponto seguem-se os mesmos passos de adição de pressão e de registo dos dados. Deste modo obtiveram-se 6 pontos no intervalo de pressão entre 0 e 26 bar. Em seguida procedeu-se as medições no sentido de diminuição de pressão. Para tal o gás é retirado do sistema através de abertura de uma válvula da linha de exaustão. Obtiveram-se mais quatro pontos, onde o último ponto foi medido à vácuo.

3.4.6. Equilíbrio de Adsorção de CO₂

O equilíbrio de adsorção de CO₂ nos materiais em estudo foi medido utilizando uma instalação experimental construída no grupo de investigação, segundo o método volumétrico/manométrico (Fig. 3.6 e 3.7). A referida unidade, representada esquematicamente na Figura 3.8, oferece a possibilidade de obtenção de dados de equilíbrio de adsorção e dessorção de um gás (ou uma mistura de gases) para duas amostras de adsorvente em simultâneo, até à pressão de 20 bar e no intervalo de temperatura de 303 - 473 K [73]. A temperatura das células porta-amostra (Fig. 3.9) é controlada através de um forno (Nabertherm B170 GmbH, Alemanha).



Figura 3.6 Unidade volumétrica - visão geral



Figura 3.7 Unidade volumétrica - sistema de tubagens e válvulas.

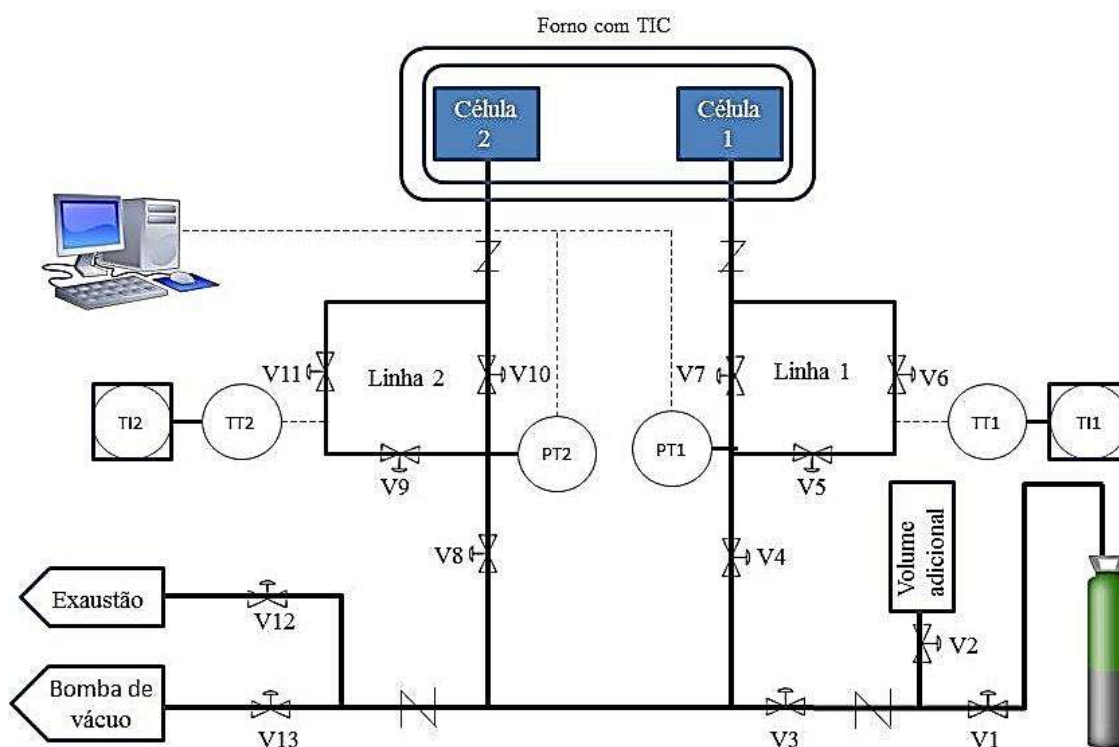


Figura 3.8 Diagrama esquemático da unidade volumétrica utilizada nos ensaios de equilíbrio de adsorção/desorção. PT-transdutor de pressão; TT – sensor da temperatura; TI – indicador da temperatura; TIC – indicador e controlador da temperatura; V-válvulas.

O gás é fornecido ao sistema através de uma única linha de alimentação que depois é dividida em duas linhas diferentes, relativas à cada uma das células contendo as amostras de adsorvente (Fig. 3.8). Existe um transdutor de pressão (Omega Eng. Inc., EUA) que mede a pressão de operação até 20 bar e também, um indicador e medidor da temperatura ligados à cada uma das linhas. Os dados de pressão são registados, em tempo real, por um *software* próprio desenvolvido pelo grupo, em ambiente de Labview. Para cada combinação de valores de pressão e da temperatura obtiveram-se os valores das densidades do gás real através da plataforma NIST *Standard Reference Database* [72].



Figura 3.9 Células de medição da unidade volumétrica.

Os volumes das células e os volumes da referência foram previamente calibrados (Tabela 3.19).

Tabela 3.19 Volumes de referência e das células da unidade volumétrica.

	Linha 1	Linha 2
$V_{\text{ref}} (\text{cm}^3)$	$41,54 \pm 0.03$	$41,51 \pm 0.03$
$V_{\text{cell}} (\text{cm}^3)$	6.04 ± 0.03	6.23 ± 0.03

O equilíbrio de adsorção de CO_2 a 30°C foi medido para duas amostras de adsorvente: o material impresso a partir da pasta 29 e o zeólito 13X em pó. Cada célula foi preenchida com o material e a massa de adsorvente utilizada foi medida, sendo introduzido 1.0082 g do material impresso na célula 1 e 1.7784 g de zeólito 13X em pó na célula 2.

Antes de iniciar o procedimento de medição do equilíbrio de adsorção é muito importante verificar a existência de fugas na instalação. Para isso, a unidade foi pressionada com CO_2 à pressão máxima do sistema, verificando-se ou corrigindo-se as possíveis fugas existentes. Seguiu-se depois o passo de degaseificação das amostras, onde se garante a eliminação de água e impurezas por aquecimento a 190°C à taxa de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ em vácuo, durante pelo menos de 3 horas.

As medições do equilíbrio de adsorção/dessorção de CO_2 foram depois realizadas, à temperatura de 30°C no intervalo de pressão de 0 - 12 bar. Resumidamente, o método consiste em submeter o sistema volumétrico de adsorção aos passos de pressurização/despressurização com o adsorbato gasoso puro, cada um seguido por equilíbrio em condições isotérmicas, para gerar os pontos ao longo da isotérmica de adsorção. A pressão é monitorada continuamente até que o equilíbrio é atingido. Considera-se que nas condições isotérmicas, o equilíbrio é atingido quando as variações da pressão do sistema são inferiores à 0,01bar pois é o valor do erro da medição do transdutor de pressão utilizado na instalação [73]. O procedimento é repetido até que haja pontos suficientes para gerar a isotérmica. A descrição detalhada dos passos realizados para obtenção do equilíbrio de adsorção de CO_2 apresenta-se em Anexo A.

Existem três maneiras diferentes de reportar os dados das medições do equilíbrio de adsorção. Uma delas é definida por adsorção “*net*”, q_{net} , e representa a diferença entre a quantidade do gás existente dentro de uma célula de medição com e sem o adsorvente nas mesmas condições da pressão e temperatura [4].

$$q_{\text{net}} = \frac{m_{\text{net}}}{m_s},$$

onde m_s é a massa do sólido ativado/desgasificado que é calculada com referência aos resultados de TGA e m_{net} é a massa *net* definida por:

$$m_{net,f} = (\rho_{ref,i} - \rho_{ref,f}) * v_{ref} + (\rho_{cell,i} - \rho_{cell,f}) * v_{cell} + m_{net,i},$$

onde o valor inicial de m_{net} é relativo à medição experimental i , v_{ref} e v_{cell} são volumes de referência e de célula, respetivamente; $\rho_{ref,i}$ é a densidade do gás relativa à pressão e a temperatura em i no volume de referência, $\rho_{ref,f}$ é a densidade do gás relativa à pressão e a temperatura na medição experimental imediatamente seguinte f no volume de referência e $\rho_{cell,f}$ é a densidade do gás relativa à pressão na medição f e à temperatura do forno.

Outro tipo de representação da isotérmica utiliza a quantidade do gás adsorvida em excesso, q_{exc} , que é a quantidade do adsorvido na célula de medição em excesso relativamente à quantidade que estaria presente no mesmo sistema à densidade de equilíbrio no gás (*bulk*); isto é, é a quantidade de gás presente nos poros do adsorvente em excesso relativamente à quantidade que estaria presente no volume poroso à densidade de equilíbrio no *bulk* do gás [4].

$$q_{exc} = \frac{m_{exc}}{m_s},$$

$$m_{exc,f} = (\rho_{ref,i} - \rho_{ref,f}) * v_{ref} + (\rho_{cell,i} - \rho_{cell,f}) * (v_{cell} - v_s) + m_{exc,i},$$

sendo v_s o volume do sólido (obtido a partir da análise da picnometria de hélio). Por último, a isotérmica de adsorção pode ser expressa em quantidade absoluta/total do gás, q_{tot} , e é calculado através da seguinte fórmula:

$$q_{tot} = q_{exc} + v_p * \rho_{cell},$$

onde v_p é o volume específico dos poros. É esta quantidade que geralmente se utiliza na literatura para avaliar a capacidade de adsorção entre vários adsorventes que relaciona q_{net} e q_{exc} e tem em conta a densidade da matriz do sólido adsorvente e o seu volume específico de poros. Por isso é uma maneira mais precisa de apresentar os dados de equilíbrio de adsorção.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo e desenvolvimento das diferentes formulações de pastas de material adsorvente e a sua aplicação posterior no processo de estruturação de adsorventes hierarquicamente porosos utilizando uma impressora 3D de extrusão. São ainda descritos e discutidos os resultados obtidos de caracterização do material utilizado na preparação das pastas e das peças impressas utilizando a impressora 3D aplicando técnicas como a análise termogravimétrica, TGA (*Thermogravimetric Analysis*), adsorção de azoto a 77K, porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio e equilíbrio de adsorção de CO₂.

4.1. Desenvolvimento de Formulações de Pastas para Impressão

Ao longo do estudo exploratório desenvolvido e descrito no capítulo anterior, foram obtidas diversas pastas com diferentes formulações, tendo sido sujeitas a testes preliminares de extrusão manual. Com base nos testes referidos foram seleccionadas nove pastas com as características que correspondem aos objetivos definidos para a sua aplicação no processo de estruturação de adsorventes, utilizando uma técnica inovadora de impressão 3D. As pastas seleccionadas e as suas formulações encontram-se resumidas na seguinte tabela:

Tabela 4.1 Composição das pastas para impressão seleccionadas através dos testes preliminares de extrusão manual.

Amostra n°	Zeólito 13X (% m/m _{seca})	PVA (% m/m _{seca})	SDS (% m/m _{seca})	Glicerol (% m/m _{seca})	Ácido citríco (% m/m _{seca})	HPMC (% m/m _{seca})	Água destilada (% m/m _{seca})
14	93.4	4.8	1.8	-	-	-	89.8
15	94.0	4.3	1.7	-	-	-	82.1
16	93.0	5.0	2.0	-	-	-	95.8
17	93.5	4.7	1.8	-	-	-	89.0
24	94.0	3.0	1.0	2.0	-	-	177.1
29	94.0	4.8	-	-	1.2	-	168.5
30	94.0	3.6	-	-	2.4	-	146.0
31	94.0	5.4	-	-	0.6	-	179.6
32	95.0	-	-	-	-	5.0	526.3

Como se pode observar na Tabela 4.1, as pastas seleccionadas possuem na sua composição uma concentração elevada do material adsorvente, que neste caso é zeólito 13X, com valores acima dos 93% (m/m_{seca}). Tal permite minimizar a perda de capacidade de adsorção dos materiais estruturados relativamente ao seu adsorvente original, por adição de outros constituintes na sua formulação.

Todas as amostras seleccionadas apresentaram boas características em termos de fluidez durante os testes de extrusão. Além disso, os extrudidos das pastas referidas apresentaram uma definição bastante razoável em comparação com os extrudidos obtidos com as outras pastas produzidas ao longo do estudo presente (Fig. 4.1-4.5). É de salientar que nenhuma das amostras preparadas utilizando o carvão ativado como material adsorvente obteve sucesso nos testes preliminares de extrusão. Isto deve-se provavelmente, ao tamanho das partículas do material utilizado ($\leq 105\mu\text{m}$). Algumas fontes de literatura que descrevem os processos de estruturação de adsorventes recomendam a utilização do carvão ativado com pelo menos 50% de partículas de diâmetro entre 5 e 40 μm [59, 60].



Figura 4.1 Amostra 24 extrudida à temperatura ambiente.



a)



b)

Figura 4.2 Amostra 29 extrudida a) à temperatura ambiente e b) na placa aquecida a 90°C.



a)



b)

Figura 4.3 Amostra 30 extrudida a) à temperatura ambiente e b) na placa aquecida a 90°C.

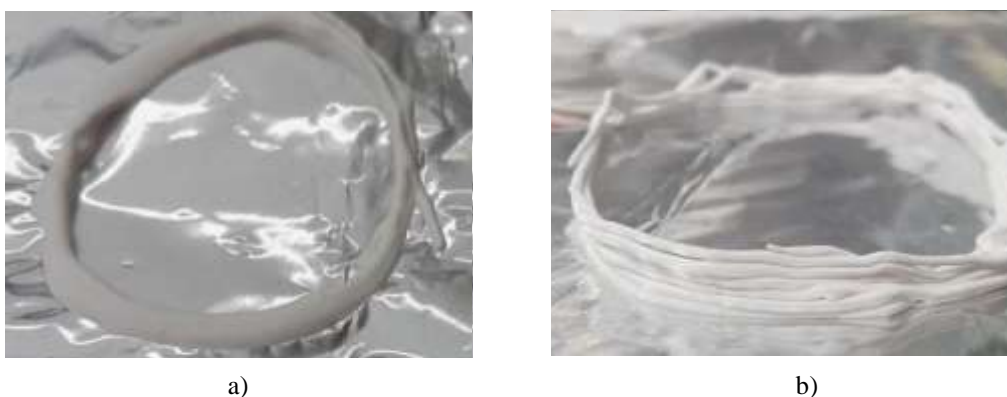


Figura 4.4 Amostra 31 extrudida a) à temperatura ambiente e b) na placa aquecida a 130°C.



Figura 4.5 Amostra 32 extrudida a) à temperatura ambiente e b) na placa aquecida a 90°C.

Como se pode observar nas Figuras 4.1-4.5, as amostras 29, 30 e 31 que contêm na sua composição PVA e ácido cítrico apresentam melhor definição e a sua consistência permite a sobreposição de camadas.

4.2. Impressão 3D

As amostras referidas na secção anterior foram testadas na impressora 3D de extrusão. Nesta secção apresentam-se os resultados da impressão de três tipos de estruturas: monólito “favo de mel” do tipo I e II e cilindro oco; utilizando as pastas produzidas e seleccionadas após os testes preliminares de extrusão manual. O efeito dos parâmetros utilizados no processo de impressão 3D também são discutidos.

4.2.1. Monólito “favo de mel” do tipo I

A amostra 14 com 93,4% (m/m_{seca}) de zeólito 13X foi impressa mecanicamente no equipamento 3D, obtendo-se uma peça de 2 mm com bastante definição (Fig. 4.6). A impressão foi interrompida devido à secagem da amostra na ponta da agulha.



Figura 4.6 Monólito “favo de mel” do tipo I impresso a partir da pasta 14.

A velocidade de impressão de 20 mm.s^{-1} mostrou-se elevada, por isso no ensaio seguinte, para a amostra 15 com 94% de zeólito 13X em massa, a velocidade da impressão foi reduzida para 10 mm.s^{-1} e a temperatura da placa foi alterada de 90°C para 70°C .

Nas várias tentativas de impressão da pasta 15, o número máximo das camadas impressas não ultrapassou os três. Como possíveis justificações podem ser consideradas a existência de bolhas de ar, ou a secagem da pasta na ponta da agulha devido à proximidade da agulha com a placa aquecida. Ao fim de um certo número de tentativas a pasta secou dentro da seringa. Este facto deve-se provavelmente à pressão exercida na pasta que faz com que a maioria da água contida na amostra sai no início da impressão. Tal pode fazer com que o resto do material que se encontra na seringa esteja menos húmido.

Ambas as amostras 16 com 93% de material adsorvente, e 17 com 93,5%, apresentaram-se demasiado fluídas. O material extrudido não conseguia manter a forma, o que não permitiu obter uma definição do desenho, nem o seu crescimento em altura. A impressão foi realizada usando a placa de deposição da peça quer à temperatura ambiente, quer a temperaturas até 60°C , mas os resultados obtidos foram semelhantes.

Analisando os resultados obtidos da impressão das amostras 14-17 verificou-se que a quantidade de solvente presente na amostra é o fator que influencia a capacidade de uma pasta formar ou não as camadas bem definidas. Deste modo, determinou-se que é necessário introduzir um passo no processo de preparação das pastas, que permite controlar, a concentração de água na amostra. Foram, então, aplicados alguns ajustes no processo de preparação das pastas descritos na secção 3.2.2.

Além disso, o aquecimento da placa de deposição da pasta é usado, essencialmente, para promover a secagem das camadas extrudidas do material, ou seja, retirar ou excesso de água presente na pasta. Significa que quanto mais líquida for a pasta mais elevada deverá ser a temperatura da placa. No entanto, devido a proximidade da ponta da agulha à placa, altas temperaturas provocam a secagem da pasta na própria agulha. Por isso, nos testes posteriores de pressão tentou-se evitar ao máximo o uso de aquecimento da placa, para tal começava-se sempre por testar a impressão da pasta à temperatura ambiente, i.e., sem a placa aquecida.

Nos testes realizados com as amostras 24, 29, 30-31, as tentativas de impressão à temperatura ambiente não foram bem sucedidas em nenhum dos casos. Por isso realizaram-se outros ensaios com a placa aquecida à diferentes temperaturas.

Com as amostras 29 e 31 conseguiu-se obter estruturas com alguma definição (Fig. 4.7 e 4.8, respetivamente), no entanto o processo de impressão foi interrompido, pois ao fim de construir algumas camadas a impressora aumentou a velocidade de impressão, provavelmente devido a um problema de *software*. Verificou-se também que a altura da camada definida no ficheiro era menor do que a altura real das camadas extrudidas, o que fazia com que a ponta da agulha arrastasse partes da estrutura. Para evitar isso o ajuste da posição da agulha foi realizado manualmente.

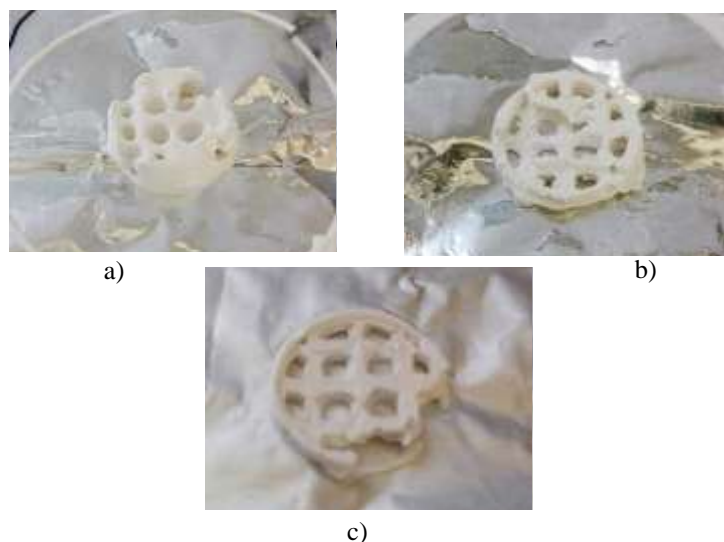


Figura 4.7 Monólitos "favo de mel" do tipo I impressos com a placa da impressora 3D a a) 60°C, b) 65-70°C, e c) 68-70°C a partir da amostra 29.



Figura 4.8 Monólitos "favo de mel" do tipo I impressos a partir da amostra 31 a 55-60°C.

Durante o teste com a amostra 24, utilizando o aquecimento da placa, a pasta não fluía bem. Além disso houve falhas na extrusão, provavelmente devido à existência das bolhas de ar na seringa. O mesmo sucedeu com a amostra 30. Como resultado, os testes de impressão dessas duas amostras não foram bem sucedidos.

Outra observação que foi feita ao longo dos testes com as amostras referidas nesta secção é que o número de rotações de motor é um parâmetro que depende exclusivamente da consistência e da natureza da pasta usada no processo de impressão. Devido ao facto de que as amostras variarem na sua consistência, mesmo para as réplicas da mesma amostra, não se consegue definir um valor concreto de número de rotações do motor. É pois um parâmetro que tem de ser ajustado formulação a formulação.

4.2.2. Cilindro oco

Teste A

Em quatro testes realizados, apenas no teste 4 se obteve uma parte de estrutura cilíndrica oca (Fig. 4.9). No entanto, devido às falhas criadas pelas bolhas de ar, o processo da impressão foi

interrompido. Os outros testes não foram bem sucedidos, pois o processo de extrusão não era contínuo e a pasta secava depressa, originando, assim, discontinuidades na estrutura. Por isso, foi impossível tirar conclusões acerca da relação entre a temperatura da placa e a velocidade de rotação de motor.



Figura 4.9 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura de 77°C (Teste 4).

Teste B

Em três testes de impressão, realizados nesta seção, dois deles, (5 e 7), realizados com a placa aquecida (45 e 50°C, respectivamente), utilizando, também, um secador comum de cabelo, resultaram na obtenção de 4 ou 5 camadas da estrutura cilíndrica, enquanto que o teste 6 não teve sucesso.

Verificou-se que a utilização de um secador pode ajudar no processo da impressão da pasta de adsorvente, mas em algumas circunstâncias também pode prejudicar o processo. A temperatura do ar quente emitido pelo secador não é controlável, por isso a sua utilização pode resultar na secagem excessiva da pasta. Para tentar evitar essa desvantagem do uso de secador é necessário controlar a distância entre o secador e o objeto que está a ser imprimido e, também os tempos de secagem de cada camada deve ser suficientemente curto para apenas secar as camadas extrudidas e evitando a secagem da pasta na ponta da agulha.

Teste C

Os testes 8 e 9, realizados à temperatura ambiente e com a placa aquecida até 45°C, não foram bem sucedidos.

No teste 10, utilizando o secador obteve-se uma parte de estrutura cilíndrica com, aproximadamente, oito camadas apresentada na Fig. 4.10.



Figura 4.10 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura de 52°C (Teste 10).

Verificou-se que a utilização da pasta 29 com a consistência menos fluída facilita o processo de impressão e permite a impressão de uma estrutura inteira como desejado.

Teste D

No caso do teste de impressão 11, imprimiu-se uma parte do cilindro em altura (Fig.4.11). Ao fim de algum tempo houve uma falha numa camada, provavelmente devido a bolhas de ar e a impressão foi interrompida.



Figura 4.11 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 11).

Em quatro réplicas produzidas durante o teste de impressão 12 obtiveram-se, inicialmente, duas peças com 4 mm de altura (Fig. 4.12). No entanto, devido à pressão exercida na agulha, esta começou a apresentar danos, i.e. ocorreu um desvio e como resultado, houve um ligeiro desequilíbrio entre camadas impressas e uma consequente falha na estrutura global. Para todas as réplicas que foram realizadas a seguir, obtiveram-se estruturas com apenas 3 ou 4 camadas depositadas, pois a pasta tornou-se mais seca.



Figura 4.12 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 12)

Esta experiência demonstrou que ao imprimir duas peças ao mesmo tempo existem vantagens no processo de secagem das camadas, pois enquanto a camada de uma peça é adicionada a camada superior da outra peça está a secar.

Apesar de a utilização de uma pasta mais viscosa no processo de impressão permitir imprimir peças sem aquecimento da placa, o processo acaba por ser limitado devido à secagem mais rápida da pasta contida na seringa. Desta forma, a impressão da peça desenhada não é concluída nestas condições.

Teste E

O teste 13, onde foi utilizada a estratégia de imprimir quatro peças ao mesmo tempo resultou na obtenção de peças com, aproximadamente, 3mm de altura, , pois as camadas ficavam demasiado secas. Devido à má definição, no *software*, da distância entre camadas, a agulha acabou por arrastar algumas partes dos cilindros (Fig. 4.13). Conclui-se que a impressão de 2 peças ao mesmo tempo foi uma boa opção no sucesso da impressão das peças.



Figura 4.13 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 13).

Voltando então à impressão de duas peças, realizaram-se mais 5 testes (14, 15, 16 e 17). Uma vez que em algumas das experiências anteriores, foi possível imprimir partes das peças sem usar o aquecimento da placa, o teste 14 foi realizado sem a placa aquecida. Desta vez a pasta espalhou-se sobre a placa e por isso foi decidido aquecê-la. Devido à impossibilidade de preparar pastas sempre com a mesma viscosidade, quando se prepara uma nova formulação os parâmetros de impressão, tais como a temperatura da placa, o número de rotações do motor, necessidade de utilização do secador, podem variar.

Ao realizar o teste 15 obtiveram-se apenas partes de estrutura (Fig. 4.14), pois o processo da impressão foi interrompido devido à secagem da pasta na ponta da agulha. A velocidade de impressão de 3 mm.s^{-1} foi também demasiado elevada.



Figura 4.14 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 15).

O teste 16 realizado com a velocidade de 2 mm.s^{-1} e à temperatura da placa de 50°C foi o primeiro teste em que se conseguiu completar a impressão do cilindro. No entanto, as partes superiores de cilindro não estavam devidamente secas, razão pela qual pasta escorreu um pouco (Fig. 4.15).



Figura 4.15 Cilindros inteiros impressos a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 16).

Durante a realização dos testes 17 e 18, a pasta já se apresentava um pouco mais seca, por isso, em ambas as tentativas obtiveram-se apenas cilindros com metade da altura.



Figura 4.16 Cilindro impresso a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente (Teste 17).

Teste F

Estas tentativas foram realizadas sem aquecimento da placa, com velocidades de impressão de 1, 2 e 3 mm.s^{-1} , altura das camadas de 0.3 mm, número de rotações num intervalo de 200-900 rph e com utilização do secador. Em 8 experiências, três vezes a impressão foi concluída com sucesso, ou seja conseguiram-se imprimir cilindros inteiros nos testes 19, 21 e 24 (Fig.4.17). Com os testes 22, 25 e 26 também foram obtidos bons resultados (Fig 4.18). Assim, os melhores resultados foram obtidos usando os seguintes parâmetros: velocidade da impressão de 2 mm.s^{-1} e com intervalo de número de rotações nos valores entre 300 e 500rph.

Nos restantes testes apenas se obtiveram partes do cilindro devido à secagem da pasta ou existência de bolhas de ar na mesma.

Note-se que nestes ensaios usou-se uma versão mais recente de *CURA 1.2.1*, que permitiu controlar melhor as velocidades de impressão e de preenchimento e outros parâmetros assim como a distância entre as camadas (0.3 mm).



a)



b)



c)



d)

Figura 4.17 Cilindros inteiros obtidos a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente: a) Teste 19; b) Teste 21; c) e d) Teste 24.

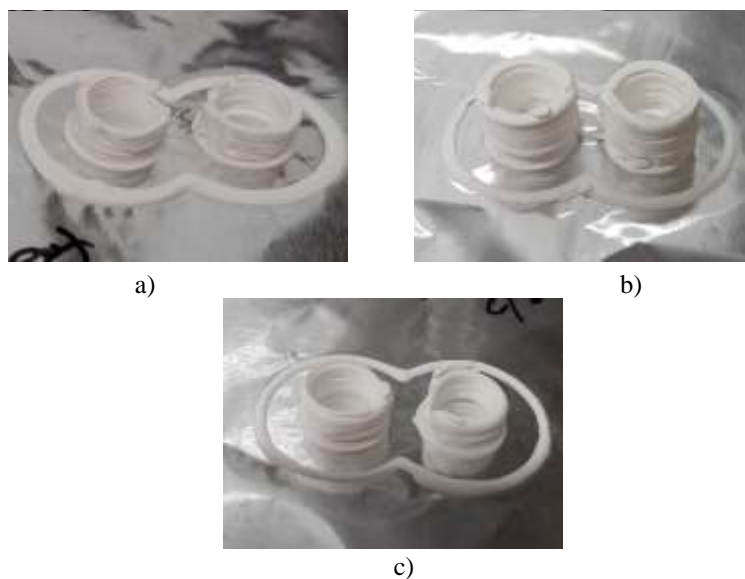


Figura 4.18 Cilindros impresos a partir da pasta 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente: a) Teste 22; b) Teste 25; c) Teste 26.

Nesta secção verificou-se que é possível imprimir peças sem usar o aquecimento da placa, mas o uso de secador é essencial. A velocidade de impressão também não deve ser superior a 2 mm.s^{-1} .

4.2.3. Monólito “favo de mel” do tipo II

Realizaram-se 9 tentativas da impressão do desenho novo nas seguintes condições: placa sem aquecimento, velocidade da impressão entre 1 e 2 mm.s^{-1} , altura das camadas 0.3 mm , intervalo de número de rotações entre 200 e 1000 rph e utilização de secador. Em três testes, 32, 34 e 35, realizados obtiveram-se estruturas com, aproximadamente, 10 mm de altura (Fig.4.19). As duas principais limitações neste caso foram a quantidade insuficiente de material inserido na seringa e como foi usada uma seringa de 5 ml que tinha a ponta não centrada fez com que a agulha ficasse torta e a estrutura ficou inclinada. Os parâmetros com os quais foram obtidos os melhores resultados foram: velocidade de impressão de 2 mm.s^{-1} e um intervalo de número de rotações entre 400 e 800 rph .

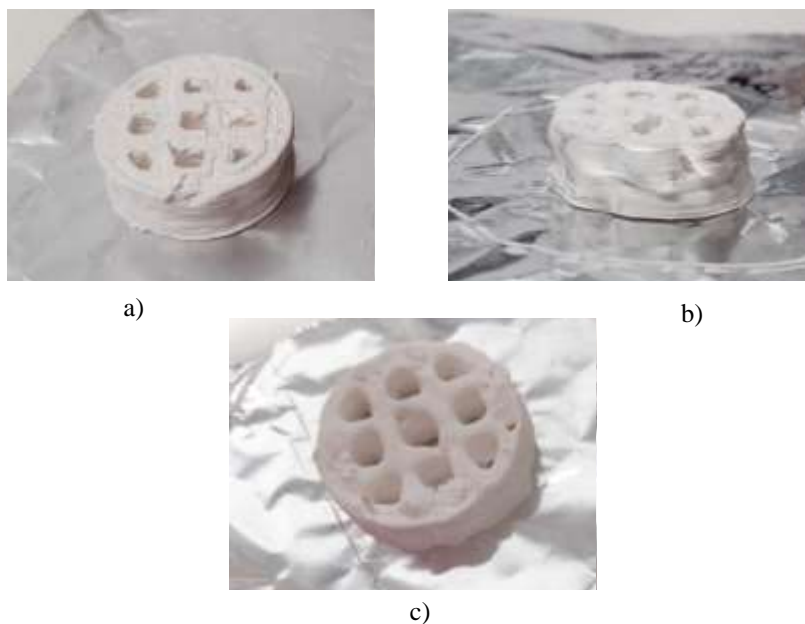


Figura 4.19 Monólitos "favo de mel" impressos a partir da amostra 29 com a placa da impressora 3D à temperatura ambiente: a) Teste 32; b) Teste 34; c) Teste 35.

4.3. Caracterização dos Materiais Impressos

4.3.1. Testes de cura

Testes de cura foram aplicados às peças impressas a partir da pasta 29, utilizando para tal um forno (Nabertherm B150), no qual a temperatura foi aumentada à taxa de $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até à temperatura máxima de 130° , 200° ou 300°C . Atingido o patamar de temperatura máxima, esta foi mantida por uma hora [69].

As peças curadas à temperaturas de 130° e 200°C não apresentaram nenhuma fratura além de defeitos já existentes e eram aparentemente mais resistentes em comparação com as peças sem cura (Fig. 4.20 e 4.21). A quantificação desta característica não foi possível, pois os testes mecânicos não foram realizados. Consequentemente, o facto de, ao manusear a peça curada a 130°C com pinça, a mesma ter-se partido no local de uma fratura que já existia antes do teste de cura (Fig 4.20b) pode ter duas razões: ou a peça partiu-se devido ao manuseamento incorreto ou a peça, na verdade, tornou-se mais frágil.



Figura 4.20 Teste de cura da peça impressa à partir da pasta 29 a 130°C: a) antes; b) depois.



Figura 4.21 Teste de cura da peça impressa à partir da pasta 29 a 200°C: a) antes; b) depois.

A peça curada a 300°C ficou queimada (Fig. 4.22) e tornou-se frágil, partindo-se em vários pedaços ao apertar com os dedos. Este facto, deve-se a degradação do PVA existente na peça, pois nestas condições o mesmo se degrada na gama dos 300°C, o que é confirmado por análise termogravimétrica.



Figura 4.22 Teste de cura da peça impressa à partir da pasta 29 a 300°C: a) antes; b) depois.

4.3.2. Análise termogravimétrica , TGA

A técnica de TGA foi aplicada para estudar o comportamento de peças impressas a partir da pasta 29, não submetida ao processo de cura, bem como à que foi curada a 200°C. Esta análise, realizada utilizando o sistema *Labsys Evo DTA/DSC* comercializado por *SETARAM Instrumentation*, pretendeu reproduzir as condições de desgaseificação prévia das amostras antes dos ensaios de equilíbrio de

adsorção a que elas são sujeitas na unidade experimental volumétrica. Para os efeitos comparativos analisaram-se também, as amostras do zeólito 13X em pó e de cristais de PVA.

Os resultados obtidos com esta análise apresentam-se na Figura 4.23.

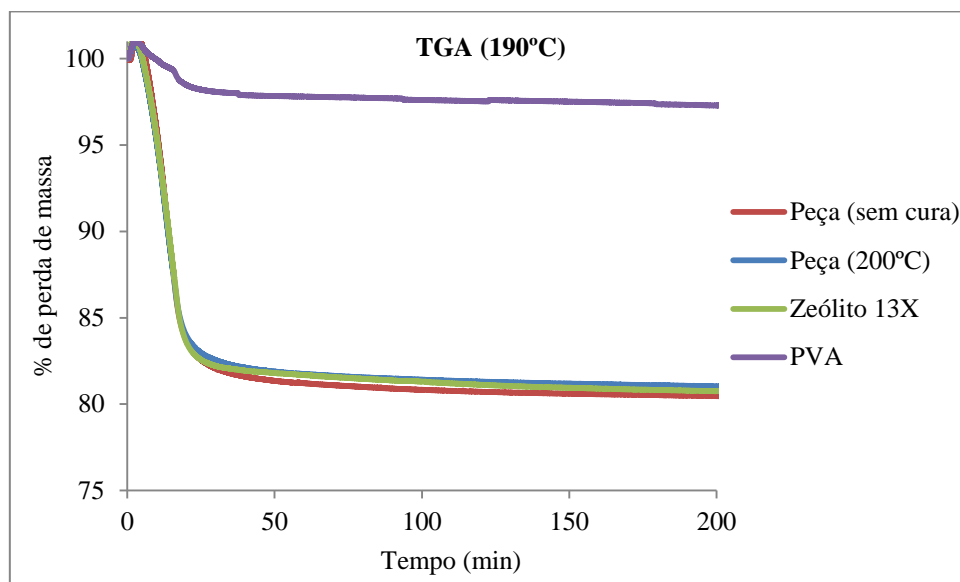


Figura 4.23 Resultados diretos de TGA a 190°C de zeólito 13X em pó, de PVA e de peças: sem cura e com cura a 200°C (sem correção de branco).

Verifica-se que a diferença da percentagem de perda de massa entre a peça sem cura e a peça curada à 200°C não é significativa (aproximadamente de 1% em massa), o que significa que ao sujeitar a mesma amostra a um segundo ciclo de cura não gera grandes variações de massa do material. A peça sem cura e o zeólito 13X, ao fim de 180 minutos, que é o tempo utilizado na desgaseificação das amostras da experiência do equilíbrio de adsorção, perdem 19.5e 19.2% de massa. Estes valores foram utilizados para calcular a massa das peças impressas e do zeólito 13X em pó, analisadas na experiência de equilíbrio de adsorção, após desgaseificação, uma vez que o sistema volumétrico utilizado apenas permite obter a massa das amostras antes da sua desgaseificação "*in situ*". De salientar, que o PVA se mantém como aditivo nas amostras impressas, uma vez que a sua temperatura de degradação é superior a 200°C, tal como demonstrado na Figura 4.24.

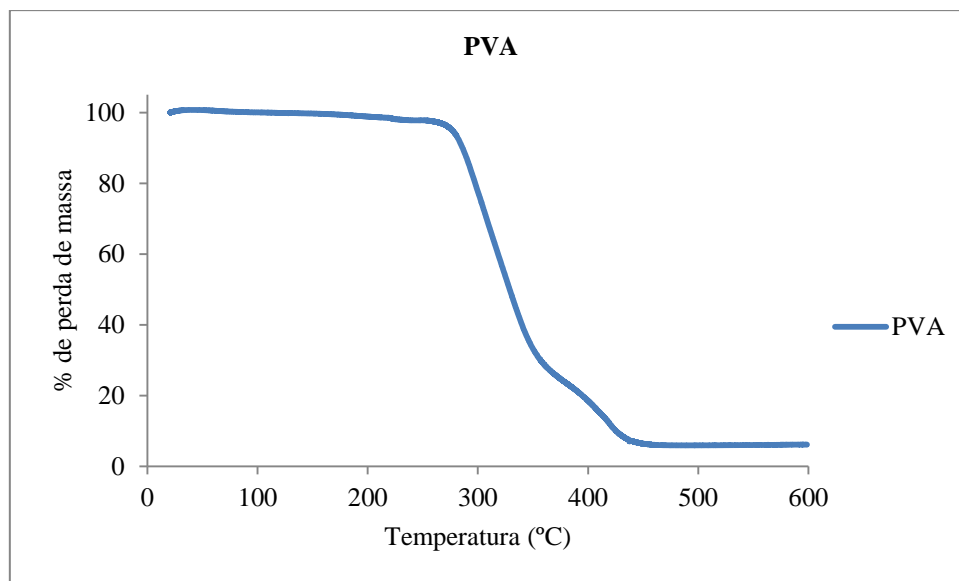


Figura 4.24 Resultados de TGA de cristais de PVA (sem correção de branco)

4.3.3. Adsorção de Azoto a 77 K

Foram realizados dois ensaios utilizando um sistema ASAP 2000 (MicroActive 3.0): um com as peças impressas a partir da pasta 29 e outro com o zeólito 13X em pó, desgaseificados a 190°C durante pelo menos 3 horas. A Tabela 4.2 apresenta a área superficial e o volume poroso de cada amostra analisada.

Tabela 4.2 Resultados de Adsorção de Azoto a 77K de peças sem cura e de zeólito 13X em pó.

Amostra	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume total dos poros, v_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	t-Plot Volume microporoso, v_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Peças	673.25	0.262	0.247
Zeólito 13X	688.48	0.271	0.251

Comparando a área superficial de BET e o volume poroso das peças impressas e do zeólito 13X original, ambos desgaseificados a 190°C, pode concluir-se que a técnica de impressão não teve efeito significativo nas características dos materiais.

Os gráficos das isotérmicas de adsorção de azoto encontram-se apresentados em Anexo B.

4.3.4. Porosimetria de Mercúrio

Foi realizado um ensaio de porosimetria de mercúrio para a peça sem cura no porosímetro Autopore IV 9500 (Micromeritics, Norcross, Geórgia), numa gama de pressões entre 0.35 e 7.00 bar. A amostra foi desgaseificada em vácuo à temperatura ambiente. Note-se que a peça é a mesma a que foi analisada previamente com a técnica de adsorção de azoto a 77K. Para esta análise, foi realizado outro ensaio com *pellets* esféricas de 13X (CRM 13X), que serviu de padrão para a amostra em estudo. Os

resultados desta análise apresentam-se na Tabela 4.3. Os gráficos obtidos da porosimetria de mercúrio estão apresentados no Anexo C.

Tabela 4.3 Resultados de porosimetria de peças impressas a partir da amostra 29 e de CRM 13X (padrão).

Amostra	Diâmetro médio do poro, d_p (μm)
Peça	0.684
CRM 13X	0.071

4.3.5. Picnometria de Hélio

Os ensaios de picnometria de hélio foram realizados utilizando o método gravimétrico, à temperatura de 60°C, numa balança de suspensão magnética de alta pressão (MSB), modelo ISOSORP 2000, Rubotherm (GmbH), representada esquematicamente na Figura 3.5 [19].

As amostras analisadas foram as peças impressas a partir da pasta 29 e o zeólito 13X em pó. Ambas as amostras foram desgaseificadas no forno (Nabertherm B150) durante, aproximadamente, seis horas a 190°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹, sendo posteriormente transferidas para a balança Rubotherm sob atmosfera de hélio. Em seguida, as amostras foram sujeitas a uma temperatura de 85°C, durante pelo menos 3 h em vácuo.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os resultados da variação de massa do sólido (zeólito 13X e peça impressa, respetivamente) em função da densidade do gás. Os dados representados nos gráficos estão detalhados no Anexo D.

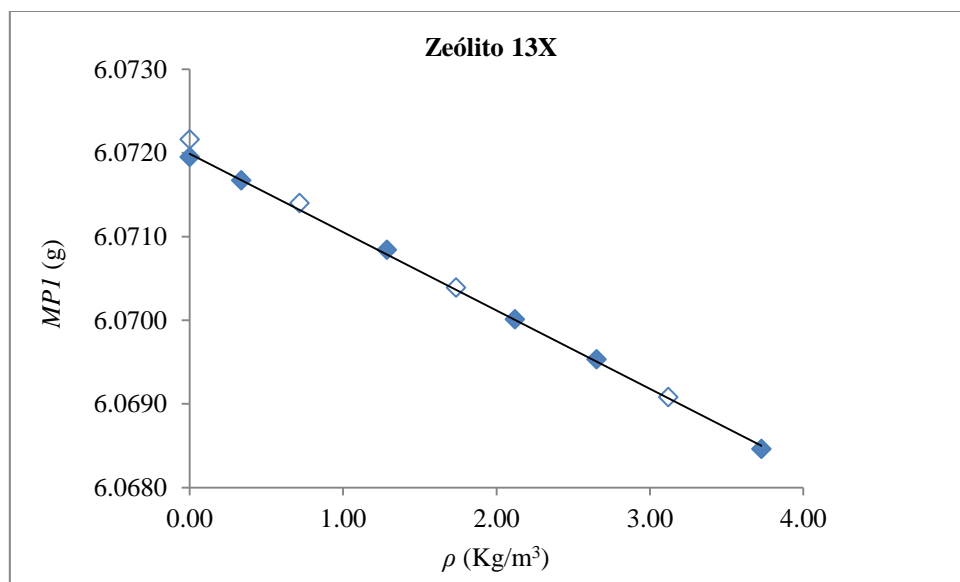


Figura 4.25 Resultados da picnometria de hélio à 60°C do zeólito 13X (massa vs densidade do gás), representados por: pontos a cheio obtidos no sentido de aumento de pressão e pontos a vazio obtidos no sentido de diminuição de pressão.

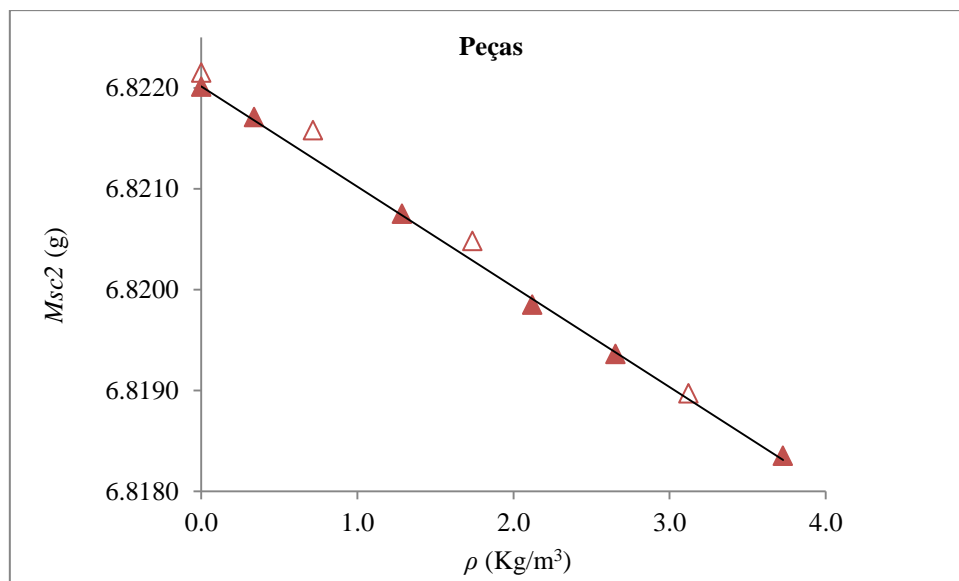


Figura 4.26 Resultados da picnometria de hélio à 60°C das peças impressas a partir da pasta nº29 (massa vs densidade do gás), representados por: pontos a cheio obtidos no sentido de aumento de pressão e pontos a vazio obtidos no sentido de diminuição de pressão.

Os valores das densidades da matriz sólida das amostras obtidos a partir da análise da picnometria de hélio apresentam-se na Tabela 4.2:

Tabela 4.4 Resultados da picnometria de hélio de zeólito 13X e de peças produzidas a partir da amostra 29.

Amostra	Densidade do sólido (g.cm ⁻³)
Zeólito 13X	1.96
Peças	2.27

Os valores das densidades do zeólito 13X e das peças impressas são bastante próximos entre si. Comparando os valores de densidade obtidos com a da densidade do zeólito 13X, de 2,03 g.cm⁻³, referido na literatura [74], verifica-se a concordância dos valores. Pode-se verificar que as densidade obtidas com a picnometria de hélio são válidos.

4.3.6. Equilíbrio de adsorção de CO₂

O equilíbrio de adsorção (isotérmica) de CO₂ foi medido utilizando uma instalação para medição de equilíbrio de adsorção pelo método volumétrico/manométrico (Fig. 3.6 e 3.7). A referida unidade experimental, representada esquematicamente na Figura 3.8, foi desenhada e construída pelo grupo de investigação da FCT.

O equilíbrio de adsorção de CO₂ à temperatura de 30°C foi medido para duas amostras de adsorvente: material impresso a partir da pasta 29 e zeólito 13X em pó. Cada cesto foi preenchido com o material e a massa de adsorvente utilizada foi medida, sendo introduzido 1.0082 g do material impresso na célula 1 e 1.7784 g de zeólito 13X em pó na célula 2.

Para o cálculo da isotérmica foram utilizados os dados apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5 Dados utilizados nos cálculos do equilíbrio de adsorção de CO₂.

Amostras	Volume poroso v_p (cm.g ⁻¹)	Densidade do sólido ρ_s (g/cm ³)	Massa do sólido, m (g)	% de perda de massa	Massa de sólido ativado, m_s (g)	Volume do sólido, v_s (cm ³)
Zeólito 13X	0.271	1.963	1.778	19.249	1.436	0.732
Peças	0.262	2.279	1.008	19.537	0.935	0.410

Tabela 4.6 Volumes de referência e das células da unidade volumétrica.

	Linha 1	Linha 2
V_{ref} (cm ³)	41.54	41.51
V_{cell} (cm ³)	6.04	6.23

Os resultados das isotérmicas obtidos para zeólito 13X e para as peças impressas impresso apresentam-se nas Figuras 4.27 - 4.29. Os dados representados nos gráficos estão detalhados no Anexo E.

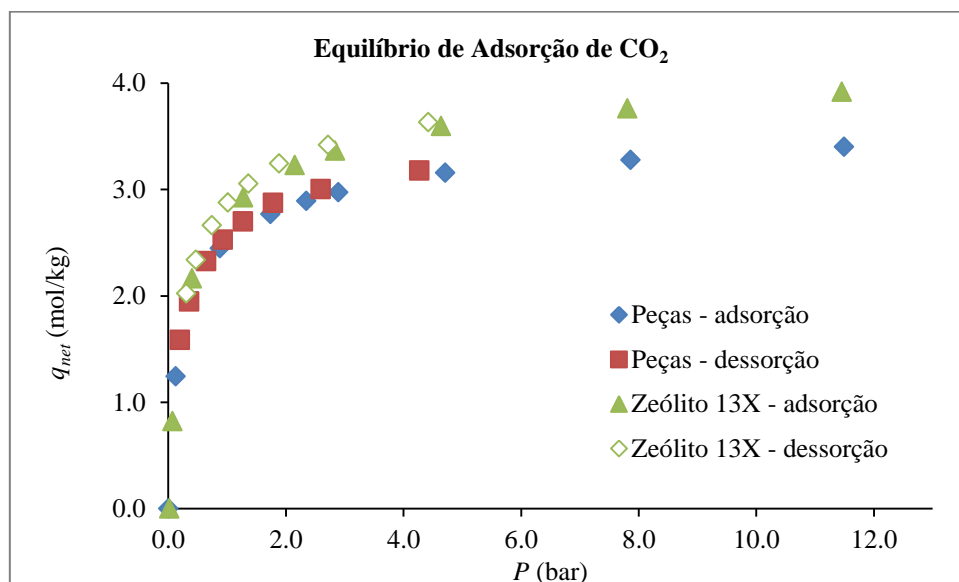


Figura 4.27 Resultado de Equilíbrio de Adsorção de CO₂ de zeólito 13X e de peças produzidas a partir da apsta 29 (q_{net} vs pressão).

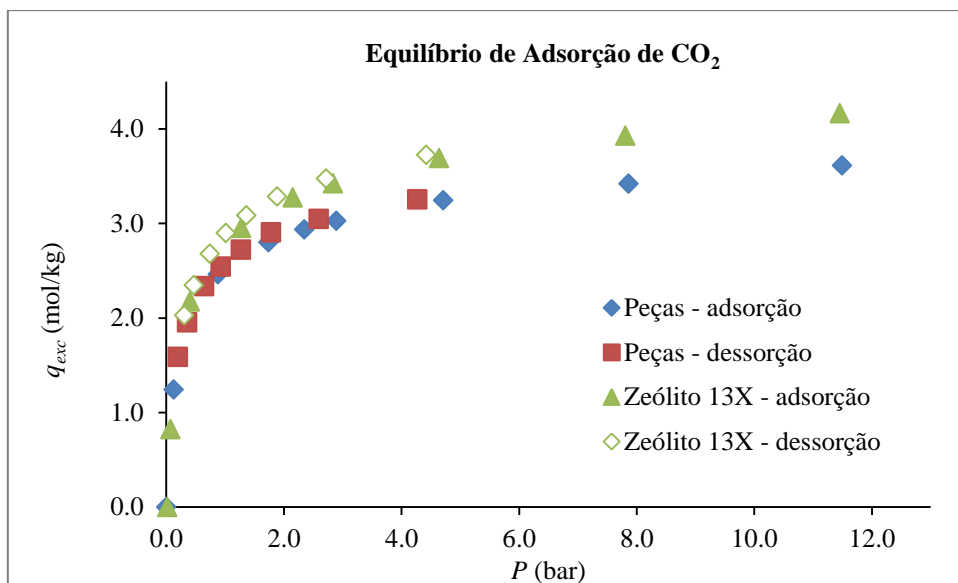


Figura 4.28 Resultado de Equilíbrio de Adsorção de CO₂ de zeólito 13X e de peças produzidas a partir da apsta 29 (q_{exc} vs pressão).

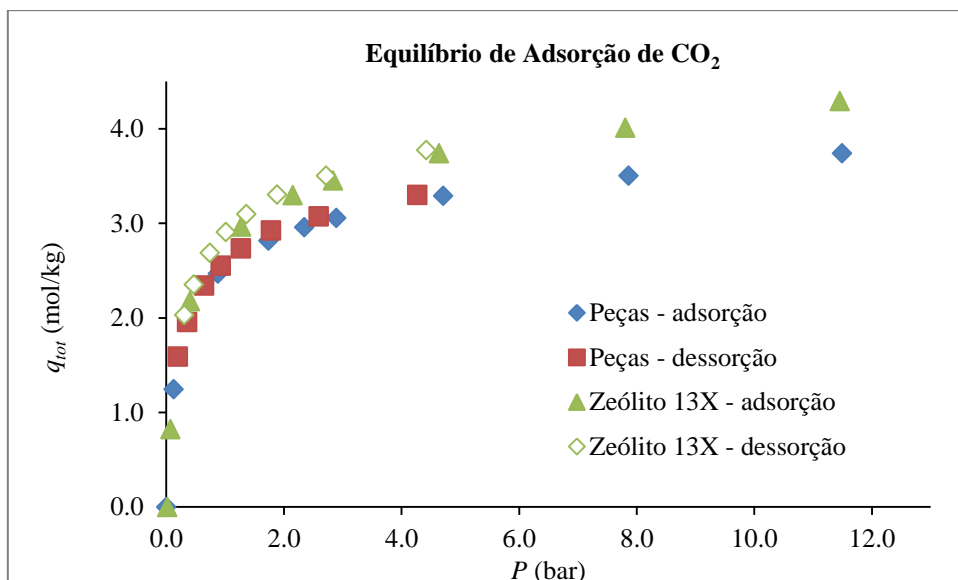


Figura 4.29 Resultado de Equilíbrio de Adsorção de CO₂ de zeólito 13X e de peças produzidas a partir da apsta 29 (q_{tot} vs pressão).

Verifica-se que o processo de adsorção de CO₂ é um processo reversível e sem a manifestação de fenómenos de histerese. A capacidade de adsorção total à pressão de 12 bar de zeólito 13X e do material impresso é de 4.29 mol.kg⁻¹ e 3.74 mol.kg⁻¹, respetivamente. Comparando esses valores, existe uma perda de capacidade do material impresso, que contém 94% de zeólito e 6% de aditivos (PVA e ácido cítrico) relativamente ao zeólito 13X puro em pó no valor de, aproximadamente, 13%.

Os valores de 3.74 mol.kg⁻¹ e 4.29 mol.kg⁻¹ são bastante próximos ao valor reportado na literatura da capacidade de zeólito 13X para a mesma pressão e a temperatura de 25°C (aproximadamente de 3.40 mol.kg⁻¹) [2]. Este facto mostra que as peças impressas possuem uma boa capacidade de adsorção.

5. Conclusão

No presente trabalho foram desenvolvidas trinta e duas formulações de pastas baseadas em dois tipos de material adsorvente: o zeólito 13X e um carvão ativado. Para cada um deles, foram testadas diferentes combinações de material adsorvente/aditivos. Assim, foram preparadas 8 pastas de carvão ativado, das quais: quatro com dodecil sulfato de sódio (SDS), entre 5 e 30% (m/m), duas com combinações de álcool polivinílico (PVA), (~4% (m/m)), SDS (~2% (m/m)) e glicerol (2 e 6% (m/m)) e outras duas com combinações de PVA (7 e 11% (m/m)) e SDS (3 e 4% (m/m)). As outras 24 pastas que contêm o zeólito 13X foram preparadas com as seguintes combinações de aditivos: PVA, entre 4 e 30% (m/m), (5 amostras); SDS, entre 10 e 30% (m/m), (3 amostras); PVA entre 3 e 5% (m/m) com SDS entre 1 e 2% (m/m) (6 amostras); PVA com glicerol, entre 2 e 4% (m/m), respectivamente, e vice-versa (2 amostras); PVA, entre 3 e 6% (m/m), com SDS entre 1 e 3% (m/m) e glicerol entre 2 e 6% (m/m) (3 amostras); PVA entre 3 e 6% (m/m), com ácido cítrico entre 0 e 3% (m/m) (3 amostras); e, por fim, hidroxipropil metil celulose (HPMC) no valor de 5% (m/m) (1 amostra).

Todas as pastas, referidas anteriormente, foram testadas através da técnica de extrusão manual para verificar se as mesmas possuem as características definidas para o processo de estruturação de adsorventes escolhido, que neste caso é a técnica de impressão aditiva a três dimensões. Características essas, tais como a fluidez, aderência entre as camadas do material extrudido e as propriedades reológicas de uma mistura, nas quais foi baseado o processo de seleção da pasta para a posterior aplicação no processo de estruturação de adsorventes utilizando da técnica de impressão 3D.

Nenhuma das amostras, que contém na sua composição o carvão ativado, correspondeu aos requisitos necessários para o processo de estruturação de adsorventes. Ao mesmo tempo, várias amostras com o zeólito 13X, apresentaram boa fluidez e algumas delas mostraram a capacidade de formar estruturas por deposição do material extrudido, camada a camada. Nesta etapa foram selecionadas 8 pastas (referências 14-17, 24, 29, 30 e 31) para prosseguir com os ensaios da impressão 3D.

Os primeiros testes realizados na impressora 3D com as pastas de adsorvente selecionadas, permitiram concluir que é possível aplicar esta tecnologia para o processo de estruturação de adsorventes. No entanto, existem muitos fatores que influenciam o processo da impressão aditiva, por isso apenas dois ensaios resultaram na produção de peças, mesmo assim, incompletas, pois o processo de impressão teve que ser interrompido devido aos seguintes fatores: a existência de bolhas de ar; a secagem da pasta na ponta da agulha, devido a proximidade da agulha com a placa da impressora aquecida; a distribuição não uniforme de solvente contido na pasta devido à pressão que é exercida no êmbolo da seringa e as variações na velocidade de impressão geradas pela própria impressora, devido a formatação incorreta do ficheiro utilizado.

Avaliando as peças obtidas nos testes referidos, quanto a sua definição e aos seus parâmetros dimensionais, foi selecionada uma única pasta que apresentou os melhores resultados nos testes anteriores, constituída por: 94.0% de zeólito 13X, 4.8% de PVA e 1.2% de ácido cítrico em massa (amostra 29).

Selecionando uma única pasta para os próximos testes de impressão, conseguiu-se avaliar melhor os efeitos dos parâmetros usados no processo de impressão, tais como, a velocidade da impressão, número de rotações de motor (velocidade de extrusão), a altura da camada impressa e a temperatura da placa de deposição do material. Foram estudados os efeitos desses parâmetros no processo da impressão 3D e na definição da peça impressa.

Assim, para os três formatos de estrutura usados neste trabalho, os parâmetros com os quais se obtiveram melhores resultados foram, para o monólito “favo de mel” do tipo I, a velocidade de impressão de 20 mm.s⁻¹, o número de rotações do motor entre 100 e 200 rph, a altura da camada de 0.8 mm, a espessura da parede de 0.35 e a placa de deposição do material aquecida até aos 90°C;

Para o cilindro oco, os melhores parâmetros encontrados foram a velocidade de impressão de 2 mm.s^{-1} , o intervalo de número de rotações do motor entre 300 e 900rph, a altura da camada de 0.3 mm, a espessura da parede de 1 mm, sem aquecimento da placa e com a utilização de um secador de cabelo comum. Para o monólito “favo de mel” do tipo II, obtiveram-se a velocidade de impressão de 2 mm.s^{-1} , o intervalo de número de rotações entre 400 e 800 rph, a espessura da parede e a altura da camada de 2 mm e 0,3mm, respetivamente, sem aquecimento da placa e com a utilização do secador de cabelo.

Durante os testes da impressão realizados no presente trabalho conclui-se que todos os parâmetros em estudo, excepto a espessura da parede, dependem essencialmente da consistência que a própria pasta apresenta, a sua viscosidade e a quantidade de água contida na pasta. Como não foi possível quantificar essas características, ao preparar uma nova réplica da pasta, esta poderia apresentar características ligeiramente diferentes relativamente à pasta produzida originalmente. Deste modo, conclui-se que a velocidade de impressão, a altura da camada e o tipo de aquecimento, são os fatores que afetam mais o processo de impressão 3D. Assim, as velocidades de impressão, não devem, preferencialmente exceder os 3 mm.s^{-1} , a altura da camada deve ser 0.3 mm e o aquecimento promovido por utilização de um secador de cabelo. Este último parâmetro mostra que, provavelmente, se se conseguir imprimir sob as condições fechadas e aquecimento uniforme de toda a zona de impressão, o processo de impressão 3D irá ter mais sucesso.

Quanto a espessura da parede, esta depende do *design* da própria estrutura e do diâmetro da agulha usada na extrusão, pois ao definir este parâmetro deve-se ter em atenção o facto de que a espessura da parede não pode ser inferior ao valor do diâmetro da agulha usada.

Como o objetivo principal da presente dissertação é produzir um adsorvente estruturado aplicando a técnica da impressão 3D, que possa ser aplicado nos processos de separação de gases baseados em adsorção, foram realizadas diferentes análises com o objectivo de caracterizar o material impresso quanto ao seu volume de poros, área específica da superfície e o seu equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono, como exemplo de caso de estudo.

Estas análises permitiram concluir essencialmente que em termos estruturais, não existem grandes variações em termos de volume poroso e/ou área BET e/ou densidade da matriz sólida do material impresso em relação ao zeólito 13X em pó. No entanto, como as peças contêm o PVA na sua composição, este é o fator limitante que não permite ativar/desgaseificar o material impresso a temperaturas acima dos 300°C , pois a esta temperatura ocorre a degradação do PVA o que torna a estrutura muito frágil, uma característica indesejável para as aplicações em processos de separação de gases.

O estudo do equilíbrio de adsorção de CO_2 mostrou que desgaseificando as peças impressas à temperatura de 190°C durante 3 horas, a sua capacidade de adsorção de CO_2 à pressão de 12 bar é inferior a capacidade do zeólito 13X em pó, tratado nas mesmas condições no valor de, aproximadamente 13%. Em comparação com alguns estudos desenvolvidos relativamente aos adsorventes estruturados, o valor desta perda de capacidade de adsorção mostra que a técnica aplicada no presente trabalho para o processo de estruturação de adsorventes, utilizando a impressora 3D, é bastante promissora e tem um grande potencial para a sua aplicação na área de adsorção. O uso desta recente tecnologia de impressão 3D numa abordagem completamente inovadora na área dos materiais adsorventes abre uma janela de investigação ainda em início de exploração.

1. Thomas WJ, Crittenden BD (1998) Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann, Oxford
2. Zhang Z, Zhang W, Chen X, Xia Q, Li Z, Zhang Z, Zhang W, Chen X, Xia Q, Li Z (2009) Adsorption of CO₂ on Zeolite 13X and Activated Carbon with Higher Surface Area. doi: 10.1080/01496390903571192
3. Peter SA, Baron G V., Gascon J, Kapteijn F, Denayer JFM (2013) Dynamic desorption of CO₂ and CH₄ from amino-MIL-53(Al) adsorbent. Adsorption 19:1235–1244. doi: 10.1007/s10450-013-9564-x
4. Camacho BCR, Ribeiro RPPL, Esteves IAAC, Mota JPB (2015) Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53(Al) metal organic framework. Sep Purif Technol 141:150–159. doi: 10.1016/j.seppur.2014.11.040
5. Yang RT (2003) Adsorbents: Fundamentals and Applications. Annu Rev Mater Sci. doi: 10.1146/annurev.matsci.30.1.117
6. Grande C a. (2012) Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. ISRN Chem Eng 2012:1–13. doi: 10.5402/2012/982934
7. Akhtar F, Andersson L, Ogunwumi S, Hedin N, Bergtrom L (2014) Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. J Eur Ceram Soc 34:1643–1666.
8. Gleichmann K, Unger B, Brandt A, Fischer G, Richter Ha (2015) Binder-free Compact Zeolite Preforms and Method for the Production Thereof.
9. Selvam T, Warmuth F, Klumpp M, Warnick KG, Lodes MA, K?rner C, Schwieger W (2016) Fabrication and pressure drop behavior of novel monolithic structures with zeolitic architectures. Chem Eng J 288:223–227. doi: 10.1016/j.cej.2015.11.104
10. Gibson I, Rosen D, Stucker B (2015) Additive Manufacturing Technologies. Springer New York, New York, NY
11. Bhusnure OG, Gholve VS, Sugave BK, Dongre RC, Gore SA, Giram PS (2016) 3D Printing & Pharmaceutical Manufacturing: Opportunities and Challenges. Int J Bioassays 5:4723–4738.
12. Keller JU, Staudt R (2005) Gas adsorption equilibria experimental methods and adsorptive isotherms. Springer, New York
13. Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K (1999) Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Acad. Press, San Diego, Calif.
14. Sivasankar B (2008) Engineering Chemistry. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited
15. Wiersum AD, Chang JS, Serre C, Llewellyn PL (2013) An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: Application to metal-organic frameworks. Langmuir 29:3301–3309. doi: 10.1021/la3044329
16. Oddy S, Poupore J, Tezel FH (2013) Separation of CO₂ and CH₄ on CaX Zeolite for use in Landfill Gas Separation. Can J Chem Eng 91:1031–1039. doi: 10.1002/cjce.21756
17. Giraldo L, Moreno-Piraján JC (2011) Novel Activated Carbon Monoliths for Methane Adsorption Obtained from Coffee Husks. Mater Sci Appl 2:331–339. doi: 10.4236/msa.2011.25043
18. Barrett PA, Stephenson NA, Pontonio SJ, Zheng J (2015) Gas Separation Adsorbents and Manufacturing Method. 2:
19. Esteves IAAC, Lopes MSS, Nunes PMC, Mota JPB (2008) Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. Sep Purif Technol 62:281–296. doi:

10.1016/j.seppur.2008.01.027

20. Hedin N, Chen L, Laaksonen A (2010) Sorbents for CO₂ capture from flue gas—aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale* 2:1819–1841.
21. D'Alessandro DM, Smit B, Long JR (2010) Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew Chemie* 49:6058–6082. doi: 10.1002
22. Langmi HW, Ren J, North B, Mathe M, Bessarabov D (2013) Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochim Acta* 128:368–392. doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.190
23. Ren J, Langmi HW, North BC, Mathe M (2015) Review on processing of metal–organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage. *Int J energy Res* 39:607–620. doi: 10.1002/er.3255
24. Do DD (1998) Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. *Chem Eng*. doi: 10.1142/9781860943829
25. Mangun CL, Daley MA, Braatz RD, Economy J (1998) Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers. *Carbon N Y* 36:123–131. doi: 10.1016/S0008-6223(97)00169-3
26. Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JH, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW, Unger KK (1994) Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl Chem* 66:1739–1758. doi: doi:10.1351/pac199466081739
27. Bazer-Bachi D, Assié L, Lecocq V, Harbuzaru B, Falk V (2014) Towards industrial use of metal-organic framework: Impact of shaping on the MOF properties. *Powder Technol* 255:52–59. doi: 10.1016/j.powtec.2013.09.013
28. Nandasiri MI, Jambovane SR, McGrail BP, Schaef HT (2016) Adsorption, separation, and catalytic properties of densified metal-organic frameworks. *Coord Chem Rev* 311:38–52.
29. Finsy V, Ma L, Alaerts L, De Vos DE, Baron G V., Denayer JFM (2009) Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework. *Microporous Mesoporous Mater* 120:221–227. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.11.007
30. Lyubchik A, Esteves I (2011) Experimental and Theoretical Studies of Supercritical Methane Adsorption in the MIL-53 (Al) Metal Organic Framework. *J Phys ...* 53:20628–20638. doi: 10.1021/jp207326d
31. Robinson KK, Charles S, L.Mieville R, Ellyn G (2001) Monolithic Activated Carbon. doi: 10.1016/j.(73)
32. Mosca A, Hedlund J, Ridha FN, Webley P (2008) Optimization of synthesis procedures for structured PSA adsorbents. *Adsorption* 14:687–693. doi: 10.1007/s10450-008-9126-9
33. Hasan FA, Xiao P, Singh RK, Webley PA (2013) Zeolite monoliths with hierarchical designed pore network structure: Synthesis and performance. *Chem Eng J* 223:48–58. doi: 10.1016/j.cej.2013.02.100
34. Chue KT, Kim JN, Yoo J, Cho SH, Yang T (1995) Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. *Ind Eng Chem Res* 34:591–598. doi: 10.1021/ie00041a020
35. LeVan MD (2012) Fundamentals of adsorption: proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption.
36. Wang D, Liu Z, Zhao J, Jiang X (2009) Process For Producing Binder-Free ZSM-5 Zeolite In Small Crystal Size. 2:

37. Kietzmann J, Pitt L, Berthon P (2015) Disruptions, decisions, and destinations: Enter the age of 3-D printing and additive manufacturing. *Bus Horiz* 58:209–215. doi: 10.1016/j.bushor.2014.11.005
38. 3D Hubs (2016) 2016 Best 3D Printer Guide | 3D Hubs. <https://www.3dhubs.com/best-3D-printer-guide>. Accessed 21 Set 2016
39. Crump SS (1992) Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Objects. 15.
40. Grieser F (2015) What Resolution Can 3D Printers Print? In: All about 3D Print. <https://all3dp.com/3d-printer-resolution/>. Accessed 16 Jun 2016
41. Lievendag N (2014) 3D Printing Filament Guide ABS vs PLA vs many materials. In: Nick Lievendag.
42. (2014) The Free Beginner's Guide to 3D Printing. Free Beginner'S Guid To 3D Print. doi: 10.1038/nature14015
43. Hull CW (1986) Apparatus for Production of Three-dimensional objects by Stereolithography. 0–4.
44. T. Billiet et al. (2013) Biologically Responsive Biomaterials for Tissue Engineering. PhD Propos. doi: 10.1007/978-1-4614-4328-5
45. Hale B (2016) Best Resin (DLP/SLA) 3D Printers. In: 3D Forged. <http://3dforged.com/best-dlp-sla-3d-printers/>. Accessed 21 Set 2016
46. Santos TN (2016) Design e formulação de adsorventes e estudo do seu equilíbrio de adsorção de CO₂. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
47. Brovchenko I (2016) Design e formulação de adsorventes e estudo do seu equilíbrio de adsorção de CO₂. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
48. Lozano-Castelló D, Alcañiz-Monge J, De La Casa-Lillo MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A (2002) Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel* 81:1777–1803. doi: 10.1016/S0016-2361(02)00124-2
49. Aranzabal A, Iturbe D, González-Marcos MP, González-Marcos J a., González-Velasco JR, Romero-Sáez M (2012) METHOD FOR THE PREPARATION OF A ZEOLITE-BASED MONOLITHIC STRUCTURE. 1:1–15.
50. Devyatkov SY, Zinnurova A Al, Aho A, Kronlund D, Peltonen J, Kuzichkin N V, Lisitsyn N V, Murzin DY (2016) Shaping of Sulfated Zirconia Catalysts by Extrusion : Understanding the Role of Binders. *Ind Eng Chem Res* 55:6595–6606. doi: 10.1021/acs.iecr.6b00820
51. Grande CA, Águeda VI, Spjelkavik A, Blom R (2014) An efficient recipe for formulation of metal-organic Frameworks. *Chem Eng Sci* 124:154–158. doi: 10.1016/j.ces.2014.06.048
52. Rezaei F, Sakwa-Novak MA, Bali S, Duncanson DM, Jones CW (2015) Shaping amine-based solid CO₂ adsorbents: Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties. *Microporous Mesoporous Mater* 204:34–42. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.10.047
53. Schwieger W, Machoke AG, Weissenberger T, Inayat A, Selvam T, Klumpp M, Inayat A (2015) Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chem Soc Rev* 45:3353–3376. doi: 10.1039/C5CS00599J
54. Gadkaree KP (2001) Method of making activated carbon bodies having improved adsorption properties. doi: 10.1126/science.Liquids
55. Colombo P (2006) Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 364:109–124. doi: 10.1098/rsta.2005.1683

56. Studart AR, Gonzenbach UT, Tervoort E, Gauckler LJ (2006) Processing routes to macroporous ceramics: A review. *J Am Ceram Soc* 89:1771–1789. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x
57. Schumann K, Unger B, Brandt A, Scheffler F (2012) Investigation on the pore structure of binderless zeolite 13X shapes. *Microporous Mesoporous Mater* 154:119–123. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.07.015
58. Lachman IM, Wusirika RR (1996) Low Expansion Molecular Sieves And Method Of Making Same.
59. DeLiso EM, Zaun KE (1996) Activated Carbon Bodies Having Clay Binder And Method Of Making Same.
60. Bookbinder DC, DeLiso EM, Johnson RE, Streicher KP (1995) Activated carbon bodies having phenolic resin binder.
61. McCrae PDA, Zhang T, Walker DRB (2003) Method of Making Shaped Activated Carbon. 2:
62. Bose TK, Chahine R, St-Arnaud J-M (1991) High-Density Adsorbent and Method of Producing Same. 6.
63. Rahman MA, Ahuja A, Baboota S, Bhavna, Bali V, Saigal N, Ali J (2009) Recent advances in pelletization technique for oral drug delivery: a review. *Curr Drug Deliv* 6:122–129. doi: 10.2174/156720109787048339
64. Antunes CL (2016) Adsorbent Particle Design for Application in Gas Adsorption Processes. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
65. Lawes S, Riese A, Sun Q, Cheng N, Sun X (2015) Printing nanostructured carbon for energy storage and conversion applications. *Carbon N Y* 92:150–176. doi: 10.1016/j.carbon.2015.04.008
66. Toolbox Engineering Boiling Points Fluids and Gases.
http://www.engineeringtoolbox.com/boiling-points-fluids-gases-d_155.html. Accessed 1 Set 2016
67. Silversen Mashines Preparation of Polyvinyl Alcohol (PVA) Solutions. Appl Rep 4.
68. Certified Companies 9001:2008 ISO Mesh & Micron Sizes. 2015 440.
69. Birck C, Degoutin S, Tabary N, Miri V, Bacquet M (2014) New crosslinked cast films based on poly(vinyl alcohol): Preparation and physico-chemical properties. *Express Polym Lett* 8:941–952. doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.95
70. Inc. Perkin Elmer (2004) A Beginner' s Guide to thermogravimetric analysis. doi: 10.1198/tech.2005.s328
71. Sigma-Aldrich (2016) Ficha de Dados de Segurança de Álcool Polivinílico, MOWIOL® 10-98. 1–7.
72. NIST Standard Reference Database (2016) Propriedades Termofísicas de Fluidos.
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. Accessed 12 Set 2016
73. Ribeiro RPPL, Silva RJS, Esteves IAAC, Mota JPB (2015) Development, construction, and operation of a multisample volumetric apparatus for the study of gas adsorption equilibrium. *J Chem Educ* 92:757–761. doi: 10.1021/ed500633h
74. Bonneviot L, Kaliaguine S (1995) Zeolites: A refined Tool for designing catalytic sites. Elsevier Sci B V. doi: 10.1524/zpch.1999.209.Part_2.284a

Anexos

A. Medição do Equilíbrio de Adsorção de CO₂

As medições do equilíbrio de adsorção do presente trabalho foram realizadas numa instalação volumétrica que foi desenvolvida e construída pelo grupo de investigação da FCT (Fig. 1.5 e 1.6). Cada uma das células da unidade volumétrica foi preenchida com uma amostra previamente pesada.

Antes de iniciar o processo de medição do equilíbrio verificou-se se havia fugas nas ligações das tubagens, usando dióxido de carbono (CO₂). Para este fim, normalmente é utilizado o hélio, pois é um gás inerte, no entanto, considerou-se que usando CO₂ não criava diferenças significativas na medição da isotérmica, pois o material ia ser desgaseficado antes.

Ambas as amostras foram submetidas à desgaseficação à 190°C durante 3 horas em vácuo, com uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹. Em seguida, foram realizadas as medições do equilíbrio de adsorção de CO₂ à temperatura de 30°C no intervalo de 0 à 12bar. Para cada combinação de valores de pressão e da temperatura obtiveram-se os valores das densidades do gás através de uma plataforma NIST *Standard Reference Database* [1].

As processo de medição do equilíbrio da adsorção procedeu conforme os seguintes passos:

Passo 1 – No início, quando o sistema ainda se encontra em vácuo, fecham-se todas as válvulas, excepto as válvulas V5 e V9 que permanecem sempre abertas durante o processo de mediação do equilíbrio, desliga-se a bomba de vácuo e deixa-se em repouso durante aproximadamente 10 minutos para estabilizar o sistema. Ao fim desse tempo são registadas as temperaturas dos volumes da referência (T_{ref1} , T_{ref2}) criando assim, o ponto zero/ponto de referência. Nota-se que as temperaturas de referência iniciais, neste caso são iguais às temperaturas de referência finais ($T_{ref1,i} = T_{ref1,f}$; $T_{ref2,i} = T_{ref2,f}$);

Passo 2 – Adiciona-se a pressão aos volumes de referência (V_{ref1} e V_{ref2}) abrindo em primeiro lugar as válvulas V3, V4 e V8 e em seguida, muito lentamente, abre-se a válvula V1 que controla a entrada do gás. Quando a pressão de trabalho é atingida fecha-se a válvula V1 e em seguida as válvulas V4 e V8. Aguarda-se, aproximadamente, 10 minutos até estabilizar o sistema. Registam-se os valores iniciais das temperaturas ($T_{ref1,i}$ e $T_{ref2,i}$) e das pressões ($P_{ref1,i}$ e $P_{ref2,i}$) nos volumes da referência para obter as respectivas densidades ($\rho_{ref1,i}$ e $\rho_{ref2,i}$).

Passo 3 – O gás contido nos V_{ref1} e V_{ref2} é expandido para as células abrindo as válvulas V7 e V10. O sistema deixa-se em repouso até atingir o equilíbrio de adsorção. Considera-se que nas considerações isotérmicas, o equilíbrio é atingido quando as variações da pressão do sistema são inferiores à 0,01bar pois é o valor do erro da medição do transdutor de pressão utilizado na instalação [2]. São registados os valores finais das temperaturas de referência ($T_{ref1,f}$ e $T_{ref2,f}$) e das pressões totais (P_{tot1} e P_{tot2}) para obter os valores das densidades de referência finais ($\rho_{ref1,f}$ e $\rho_{ref2,f}$) e das densidades nos volumes das células (ρ_{cell1} e ρ_{cell2}).

Passo 4 – As válvulas V7 e V10 fecham-se e volta-se a repetir os passos 2 e 3 mais sete vezes utilizando pressões diferentes no sentido crescente. O intervalo de pressão entre os pontos é definido pelo operador e pode variar conforme as necessidades do processo da medição do equilíbrio.

Passo 5 – Depois de realizar as medições de adsorção, prossegue-se com as medições no sentido de dessorção. O procedimento é semelhante ao descrito nos passos 2,3 e 4, mas no caso o sistema é despressurizado passo a passo, utilizando para tal a válvula V12 (ou V13, se for necessário atingir o vácuo). Deste modo obtêm-se mais 8 pontos.

B. Resultados de Adsorção de Azoto a 77K

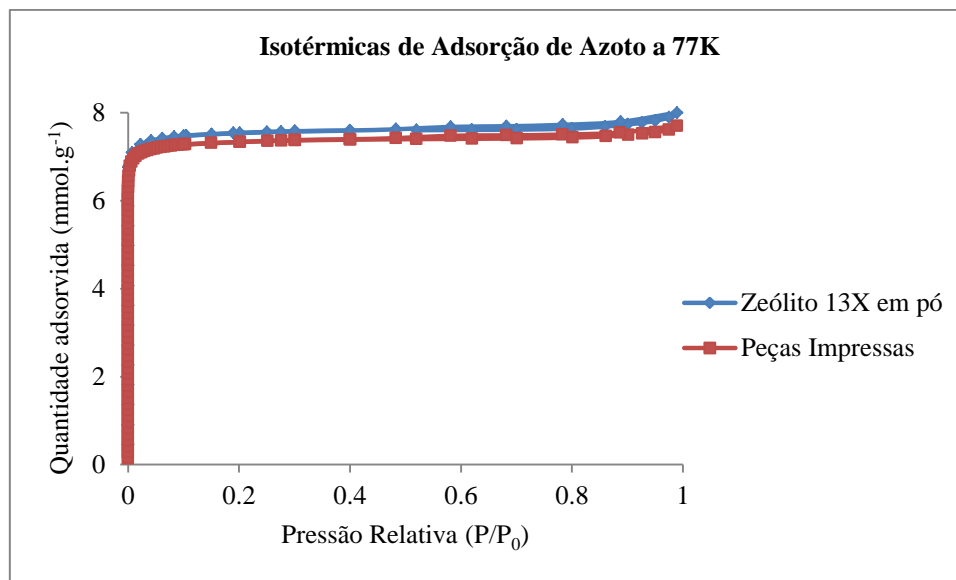


Figura B.1 Resultados de adsorção de azoto a 77K das peças impressas a partir da pasta 29 e do zeólito 13X em pó.

C. Resultados da Porosimetria de Mercúrio

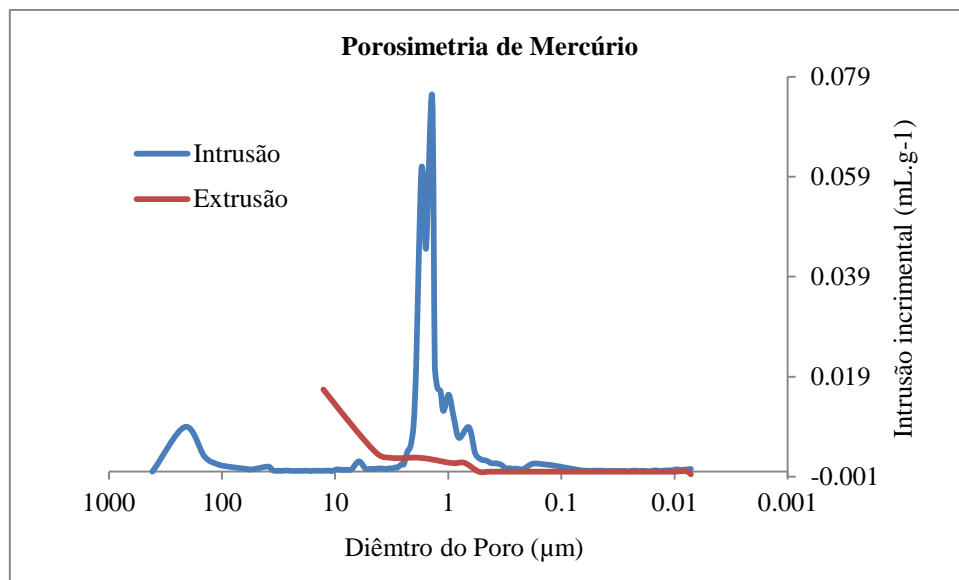


Figura C.1 Resultados de porosimetria de mercúrio das peças impressas a partir da pasta 29.

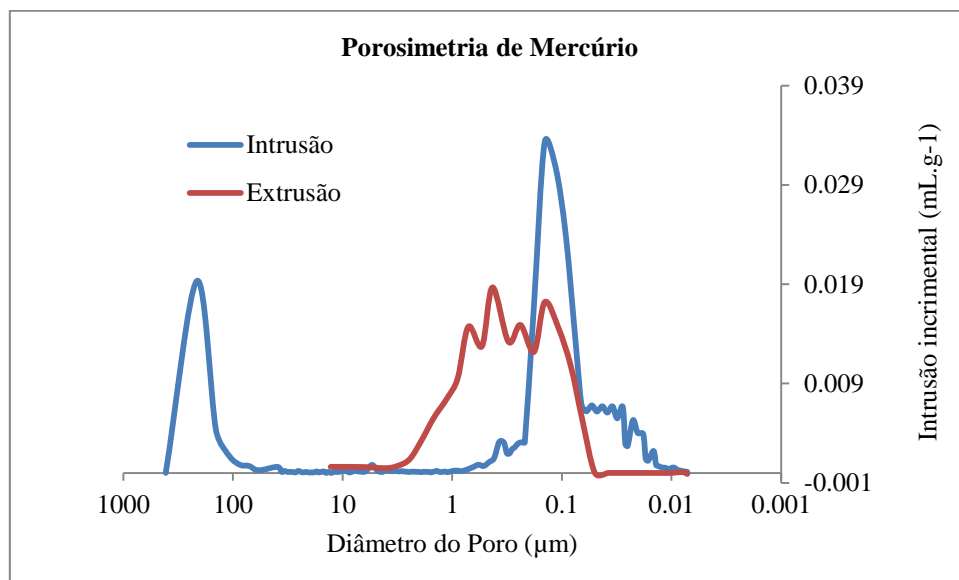


Figura C.2 Resultados de porosimetria de mercúrio das pellets CRM 13X (padrão).

D. Resultados da Picnometria de Hélio

Tabela D.1 Resultados da picnometria de hélio do zeólito 13X em pó e das peças impressas a partir da pasta 29, utilizados para a construção de gráficos apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26.

Ponto n°	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Massa de zeólito 13X, MP1 (g)	Massa de peças, Msc (g)	Densidade do gás (NIST) (Kg.m⁻³)
1	60.00	0.0000	6.0720	6.8220	0.0000
2	60.60	2.3440	6.0717	6.8217	0.3378
3	60.10	8.9370	6.0708	6.8208	1.2864
4	60.00	14.7610	6.0700	6.8199	2.1203
5	60.00	18.5010	6.0695	6.8194	2.6535
6	60.00	26.0640	6.0685	6.8184	3.7269
7	60.00	21.7850	6.0691	6.8190	3.1204
8	59.98	12.0790	6.0704	6.8205	1.7370
9	60.05	4.9650	6.0714	6.8216	0.7159
10	59.99	0.0000	6.0722	6.8222	0.0000

E. Resultados do Equilíbrio de Adsorção de CO₂

Tabela E.1 Resultados de equilíbrio de adsorção de CO₂ de peças impressas a partir da pasta 29 (célula 1).

	Ponto n°	T_{forno} (K)	$P_{refl,i}$ (bar)	$T_{ref,i}$ (K)	$T_{ref,f}$ (K)	$P_{ref,f}$ (bar)	$\rho_{ref,i}$ (g/cm ³)	$\rho_{ref,f}$ (g/cm ³)	ρ_{cell} (g/cm ³)	m_{net} (g)	q_{net} (mol/kg)	m_{exc} (g)	q_{exc} (mol/kg)	q_{tot} (mol/kg)
Adsorção	0	303.15	0.000	299.25	299.25	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1	303.15	0.746	298.95	299.15	0.128	0.0013	0.0002	0.0002	0.044	1.241	0.044	1.243	1.245
	2	303.15	1.555	299.25	301.05	0.876	0.0028	0.0015	0.0015	0.087	2.444	0.088	2.460	2.469
	3	303.15	2.014	301.25	301.25	1.735	0.0036	0.0031	0.0031	0.099	2.768	0.100	2.799	2.817
	4	303.15	2.507	301.25	299.75	2.348	0.0045	0.0042	0.0041	0.103	2.891	0.105	2.933	2.957
	5	303.15	3.013	300.55	300.25	2.893	0.0054	0.0052	0.0051	0.106	2.973	0.108	3.024	3.054
	6	303.15	5.031	299.75	301.05	4.710	0.0091	0.0085	0.0084	0.113	3.157	0.116	3.241	3.291
	7	303.15	8.377	300.95	300.45	7.863	0.0154	0.0144	0.0143	0.117	3.277	0.122	3.420	3.504
	8	303.15	12.087	300.35	299.65	11.494	0.0227	0.0216	0.0213	0.121	3.401	0.129	3.613	3.739
Desorção	9	303.15	3.085	300.25	299.65	4.267	0.0055	0.0077	0.0076	0.113	3.178	0.116	3.254	3.299
	10	303.15	2.243	299.85	302.55	2.593	0.0040	0.0046	0.0046	0.107	3.001	0.109	3.047	3.074
	11	303.15	1.616	302.15	300.05	1.783	0.0029	0.0032	0.0031	0.103	2.873	0.104	2.905	2.923
	12	303.15	1.107	300.15	300.65	1.268	0.0020	0.0022	0.0022	0.096	2.699	0.097	2.721	2.734
	13	303.15	0.790	300.85	301.25	0.924	0.0014	0.0016	0.0016	0.090	2.526	0.091	2.542	2.552
	14	303.15	0.510	301.25	299.15	0.644	0.0009	0.0011	0.0011	0.083	2.325	0.083	2.336	2.343
	15	303.15	0.126	299.25	299.45	0.352	0.0002	0.0006	0.0006	0.069	1.946	0.070	1.952	1.955
	16	303.15	0.000	299.85	300.15	0.198	0.0000	0.0003	0.0003	0.057	1.584	0.057	1.588	1.590

Tabela E.2 Resultados de equilíbrio de adsorção de CO₂ de zeólito 13X em pó (célula 2).

	Ponto n°	T_{forno} (K)	$P_{refl,i}$ (bar)	$T_{ref,i}$ (K)	$T_{ref,f}$ (K)	$P_{ref,f}$ (bar)	$\rho_{ref,i}$ (g/cm ³)	$\rho_{ref,f}$ (g/cm ³)	ρ_{cell} (g/cm ³)	m_{net} (g)	q_{net} (mol/kg)	m_{exc} (g)	q_{exc} (mol/kg)	q_{tot} (mol/kg)
Adsorção	0	303.15	0.018	299.15	299.15	0.018	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1	303.15	0.784	298.85	298.95	0.073	0.0014	0.0001	0.0001	0.052	0.821	0.052	0.822	0.823
	2	303.15	1.594	299.15	300.95	0.404	0.0028	0.0007	0.0007	0.137	2.164	0.137	2.171	2.176
	3	303.15	2.054	301.15	301.15	1.277	0.0036	0.0023	0.0022	0.185	2.924	0.186	2.950	2.964
	4	303.15	2.549	301.15	299.35	2.149	0.0045	0.0038	0.0038	0.204	3.229	0.207	3.272	3.296
	5	303.15	3.055	300.45	300.15	2.838	0.0055	0.0051	0.0050	0.213	3.363	0.216	3.421	3.452
	6	303.15	5.072	299.75	300.95	4.638	0.0092	0.0083	0.0083	0.227	3.594	0.233	3.690	3.741
	7	303.15	8.414	300.85	300.45	7.808	0.0154	0.0143	0.0142	0.238	3.761	0.248	3.925	4.012
	8	303.15	12.129	300.35	299.65	11.453	0.0228	0.0215	0.0212	0.248	3.917	0.263	4.161	4.292
Desorção	9	303.15	3.106	300.25	299.65	4.422	0.0056	0.0080	0.0079	0.230	3.632	0.235	3.723	3.772
	10	303.15	2.257	299.85	302.45	2.718	0.0040	0.0048	0.0048	0.216	3.418	0.220	3.473	3.503
	11	303.15	1.625	302.05	300.05	1.886	0.0029	0.0034	0.0033	0.205	3.243	0.207	3.281	3.302
	12	303.15	1.123	300.25	300.65	1.364	0.0020	0.0024	0.0024	0.193	3.055	0.195	3.082	3.097
	13	303.15	0.806	300.75	301.25	1.012	0.0014	0.0018	0.0018	0.182	2.877	0.183	2.897	2.908
	14	303.15	0.523	301.25	299.15	0.742	0.0009	0.0013	0.0013	0.168	2.663	0.169	2.678	2.686
	15	303.15	0.146	299.25	299.45	0.467	0.0003	0.0008	0.0008	0.148	2.337	0.148	2.346	2.351
	16	303.15	0.013	299.85	300.25	0.308	0.0000	0.0005	0.0005	0.128	2.022	0.128	2.028	2.031